

# MgCl und Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: von theoretischen und thermodynamischen Überlegungen zur Spektroskopie und Chemie von Mg-Mg-Spezies\*\*

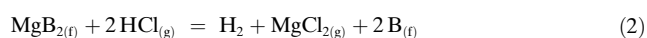
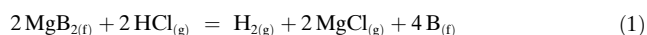
Ralf Köppe,\* Patrick Henke und Hansgeorg Schnöckel\*

Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen der Hauptgruppenelemente haben in jüngster Zeit eine unerwartet hohe Aufmerksamkeit erfahren.<sup>[1–5]</sup> Trotz der jüngsten strukturellen Befunde zu zwei kristallinen Mg<sub>2</sub>R<sub>2</sub>-Verbindungen (R1 = [ArNC(NiPr<sub>2</sub>)NAr]<sup>–</sup>; R2 = [[ArNCMe]<sub>2</sub>CH]<sup>–</sup>; Ar = 2,6-Diisopropylphenyl, iPr = Isopropyl)<sup>[2]</sup> und trotz zahlreicher theoretischer Studien zu Molekülen mit Mg-Mg-Bindungen<sup>[10–12]</sup> bleiben noch entscheidende Fragen offen, z. B. zur unerwarteten Disproportionierungsstabilität der beiden oben genannten Mg<sup>I</sup>-Verbindungen. Diesbezüglich stellen wir hier folgende Ergebnisse vor: 1) Basierend auf quantenchemisch unterstützten Thermodynamikrechnungen wird eine praktikable Möglichkeit zur Erzeugung von radikalischen monomeren Mg<sup>I</sup>-Halogeniden bei Temperaturen um 900 °C vorgestellt. 2) Durch die spektroskopische Untersuchung von MgCl und dimerem linearem Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in festen Edelgasmatrices werden die Bindungsverhältnisse unter besonderer Berücksichtigung der Mg-Mg-Bindung analysiert und die Mg-Mg-Dissoziationsenergie ermittelt. 3) Eine vergleichende thermodynamische Betrachtung von Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**1**), Mg<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub> (**2**) (Cp = Cyclopentadienyl) und einer Modellverbindung Mg<sub>2</sub>R\*<sub>2</sub> (R\* = C(NH<sub>2</sub>)(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **3**), die analog zur erwähnten kristallinen Mg<sub>2</sub>(R1)<sub>2</sub>-Verbindung ist, verdeutlicht die besondere Disproportionierungsstabilität der letztgenannten Spezies. Dies heißt, dass für weiterführende Untersuchungen, die z. B. in den Bereich metallreicher Mg<sub>n</sub>R<sub>m</sub>-Cluster führen, die Synthese reaktiver Ausgangsverbindungen wie MgCl unerlässlich ist. Über erste Ergebnisse von Synthesestudien wird berichtet.

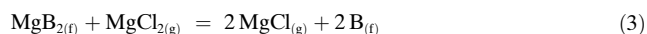
Nachdem sich vor gut 50 Jahren der erste Hinweis auf stabile Erdalkali(I)-halogenide als Irrtum erwiesen hatte,<sup>[13]</sup> gelang vor knapp 40 Jahren der erste ESR-spektroskopische Nachweis unter anderem von MgF in einer Edelgasmatrix.<sup>[18]</sup> Hierzu wurde MgF<sub>2</sub> bei 1250 °C verdampft, die gasförmigen MgF<sub>2</sub>-Moleküle bei 2350 °C zu MgF und F-Atomen dissoziiert

und anschließend in der Matrix abgeschieden.<sup>[19]</sup> Um zu einem für Synthesestudien praktikablen Verfahren analog zur AlCl-Synthese bei 900 °C zu gelangen,<sup>[6]</sup> darf im Gleichgewicht außer den gasförmigen Komponenten MgCl und MgCl<sub>2</sub> keine weitere gasförmige Komponente, z. B. Mg<sub>(g)</sub>, auftreten, um nicht die entropiebegünstigte Bildung der Monohalogenide zu gefährden. Da aber im Unterschied zur entropiebegünstigten endothermen Bildung von AlCl (Al<sub>(fl)</sub> + AlCl<sub>3(g)</sub> → 3 AlCl<sub>(g)</sub>) für Magnesium der Dampfdruck bei 800 °C bereits 1.5 mbar beträgt, haben wir nach einer festen magnesiumhaltigen Verbindung mit deutlich reduzierter Mg-Aktivität, d. h. mit einem kleinen Mg-Zersetzungsdruck, gesucht. Das durch seine unerwartete Supraleitfähigkeit<sup>[21–23]</sup> bekannt gewordene MgB<sub>2</sub> erschien geeignet, da dessen Mg-Partialdruck genau untersucht wurde und bei ca. 800 °C nur etwa 10<sup>–3</sup> mbar beträgt.<sup>[24–27]</sup>

Prinzipiell sind beim Überleiten von HCl über erhitztes MgB<sub>2</sub> folgende Reaktionen zu MgCl<sub>2</sub> und MgCl denkbar [Gl. (1), (2)].<sup>[28]</sup>



Die Subtraktion von Gleichung (1) und (2) zeigt die für das Gleichgewicht [Gl. (3)] relevanten Komponenten.<sup>[29]</sup>

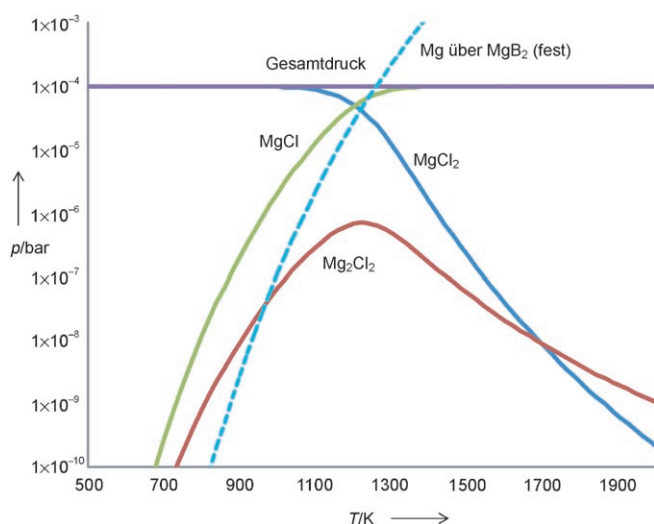


Basierend auf zahlreichen Untersuchungen zur Stabilität von MgB<sub>2</sub><sup>[24–26,30]</sup> und auch auf quantenchemischen Rechnungen zu MgCl und Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> resultiert letztendlich die in Abbildung 1 wiedergegebene temperaturabhängige Partialdruckkurve für MgCl<sub>2</sub>, MgCl und Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Außerdem ist in Abbildung 1 der Zersetzungsdruck von MgB<sub>2</sub> angegeben. Aus der Auftragung folgt, dass in dieser Modellbetrachtung der eingeleitete HCl-Druck den Magnesiumpartialdruck überschreiten muss. Wird bei 700 °C HCl über MgB<sub>2</sub> geleitet und wird diese Gasphase zusammen mit einem großen Überschuss eines Inertgases (N<sub>2</sub>, Ar) auf eine auf 10 K gekühlte Cu-Fläche abgeschieden, so erhält man das in Abbildung 2 wiedergegebene Raman-Spektrum. Auf analoge Weise wird auch ein IR-Spektrum erhalten (siehe Hintergrundinformationen), bei dem außer den literaturbekannten Banden für MgCl<sub>2</sub> und dessen Oligomeren<sup>[31]</sup> nur noch zwei weitere Absorptionen auftauchen, die monomeren und dimeren MgCl zugeordnet werden (Tabelle 1). Für lineares (*D<sub>∞h</sub>*) MgCl<sub>2</sub> wird im IR-Spektrum bei 485 cm<sup>–1</sup> die gegenphasige MgCl-Schwingung (*v*<sub>3</sub>) beobachtet, deren <sup>35</sup>Cl/<sup>37</sup>Cl-Verschiebung (allerdings zum Teil verdeckt) mit den Berechnungen über-

[\*] Dr. R. Köppe, P. Henke, Prof. Dr. H. Schnöckel  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße 15, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-Mail: Hansgeorg.Schnoekel@chemie.uni-karlsruhe.de  
Homepage: <http://www.aoc.uni-karlsruhe.de/17.php>

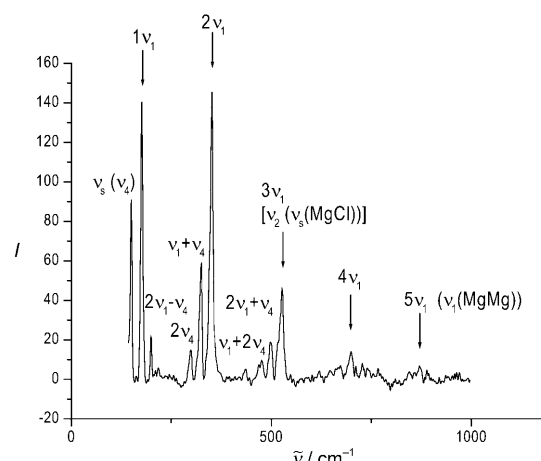
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) über das Centrum für Funktionelle Nanostrukturen der Universität Karlsruhe (CFN), vom Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Bärnighausen für seine hilfreichen Hinweise zu festen Erdalkalisubhalogeniden und der Firma Bruker Bio Spin für die Aufnahme der ESR-Spektren.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200802960> zu finden.



**Abbildung 1.** Partialdrücke im System HCl/MgB<sub>2(f)</sub> ( $p_{\text{gesamt}} = 0.1$  mbar) sowie der Zersetzungsdampfdruck von MgB<sub>2</sub>. Die berechneten Drücke beziehen sich auf die Reaktionen  $2\text{MgCl}_{(g)} + 2\text{B}_{(f)} = \text{MgCl}_{2(g)} + \text{MgB}_{2(f)}$  ( $\Delta_r H = -264.4$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta_r S = -173.95$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) und  $2\text{MgCl}_{(g)} = \text{Mg}_2\text{Cl}_{2(g)}$  ( $\Delta_r H = -198.3$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta_r S = -118.1$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

einstimmt (Tabelle 1 und Hintergrundinformationen). Die gegenüber dem bekannten Gasphasenwert von 457.9 cm<sup>-1</sup> [32] erwartete rotverschobene Schwingung von MgCl bei 456.1 cm<sup>-1</sup> ordnen wir monomerem MgCl zu. Die Intensitätsverhältnisse der Absorption der MgCl-Schwingungen von MgCl<sub>2</sub>, MgCl und Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> betragen nach diesen IR-Spektren 34:2:1. Aufgrund der berechneten IR-Intensitäten ergibt sich



**Abbildung 2.** Raman-Spektrum von Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $D_{\infty h}$ ) in festem N<sub>2</sub> (Anregungswellenlänge 488 nm). Die Mg-Mg-Schwingungen ( $v_1$ ,  $2v_1$ ,  $3v_1$ ,  $4v_1$ ,  $5v_1$ ) sind mit Pfeilen markiert (siehe Tabelle 1).

aus dem IR-Spektrum ein Verhältnis MgCl<sub>2</sub>/MgCl/Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> von 7:1:0.14, das in Anbetracht der groben Abschätzung für die oben diskutierten thermodynamischen Betrachtungen gut mit den Partialdruckverhältnissen dieser Spezies bei 830°C übereinstimmt.<sup>[33]</sup>

Während das IR-Spektrum eine Bestätigung für die berechnete Gasphasenzusammensetzung ist, kommt dem Raman-Spektrum in der Charakterisierung von ClMgMgCl eine besondere Rolle zu, da hier wegen einer Resonanzverstärkung unerwartet große Bandenintensitäten beobachtet werden (Abbildung 2). Die Mg-Mg-Schwingung ( $v_1[\Sigma_g]$ ) wird

**Tabelle 1:** Experimentell (siehe Text und Lit. [31]) und theoretisch ermittelte Schwingungsfrequenzen (in cm<sup>-1</sup>) für MgCl, MgCl<sub>2</sub> und Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>[a]</sup>

	IR/Ar-Matrix	Raman/N <sub>2</sub> -Matrix/488 nm (Ar-Matrix/488 nm)	Theorie MgCl	MgCl <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
$v_3$ ( $v_{as}(\text{MgCl}_2)[\text{MgCl}_2]$ ), Sites <sup>[b]</sup>	596.9/581.4/567.0			628.7 (129/0)	
$(\text{MgCl}_2)_2$ <sup>[b]</sup>	503.3				
$v_3$ ( $v_{as}(\text{MgCl})[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$ ) <sup>[c]</sup>	485.0				470.5 (162/0)
$v(\text{MgCl})[\text{MgCl}]$	456.1 (Gas: 457.92)		452.0 (53/16)		
$(\text{MgCl}_2)_2$ <sup>[b]</sup>	371.2				
$v_1$ ( $v_s(\text{MgCl}_2)[\text{MgCl}_2]$ ) <sup>[b]</sup>	327.8			322.6 (0/10)	
$(\text{MgCl}_2)_2$ <sup>[b]</sup>	265.2/254.6				
$5v_4[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$		872.0			
$4v_4[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$		699.3			
$v_2$ ( $v_s(\text{MgCl})[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$ ) und/oder $3v_4[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$		526.7 (531)			537.3 (0/14)
$2v_1 + v_4[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$		496			
$v_1 + 2v_4[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$		478			
$2v_1[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$		352.0 (355)			
$v_1 + v_4[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$		325.5			
$2v_4[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$		297			
$2v_1 - v_4[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$		199.6			
$v_1$ ( $v(\text{MgMg})[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$ ) <sup>[d]</sup>		176.2 (178.0)			170.4 (0/39)
$v_4$ $\delta_s(\text{Mg}_2\text{Cl})[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$ <sup>[e]</sup>		150.3 (146.9)			113.0 (0/10)
$v_3$ ( $\delta(\text{MgCl}_2)[\text{MgCl}_2]$ )				115.2 (54/0)	
$v_5$ ( $\delta_{as}(\text{Mg}_2\text{Cl})[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$ )					50.4 (44/0)

[a] Die berechneten IR- und Raman-Intensitäten sind in Klammern angegeben (kmol<sup>-1</sup> bzw. Åamu<sup>-1</sup>). In den Hintergrundinformationen sind die Normalschwingungen graphisch dargestellt.<sup>[58]</sup> Aus den Rechnungen ergeben sich in Übereinstimmung mit den gemessenen Frequenzen folgende interne Valenzkraftkonstanten (mdyn Å<sup>-1</sup>):  $f(\text{MgCl})$ : 2.12 (MgCl<sub>2</sub>), 1.91 (Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 1.74 (MgCl);  $f(\text{MgMg})$ : 0.65 (Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). [b] Lit. [31]. [c] Isotopenaufspaltung Mg<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>/Mg<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>37</sup>Cl ( $v_3$ ): 2.5 (exp.), 2.6 cm<sup>-1</sup> (theor.). [d] Isotopenaufspaltung Mg<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>/Mg<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>Cl ( $v_1$ ): 2.2 (exp.), 1.8 cm<sup>-1</sup> (theor.). [e] Isotopenaufspaltung Mg<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>/Mg<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>Cl ( $v_4$ ): 0 (exp.), 0.1 cm<sup>-1</sup> (theor.).

**Tabelle 2:** Aus quantenchemischen Rechnungen (B3-LYP, DZP) ermittelte Strukturparameter (in pm), Gesamt- (a.u.), Dimerisierungs- und Disproportionierungsenergien ( $2\text{MgR}_{(g)} = \text{Mg}_2\text{R}_{2(g)}$  bzw.  $\text{Mg}_2\text{R}_{2(g)} = \text{Mg}_{(g)} + \text{MgR}_{2(g)}$ , jeweils in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), Partialladungen und Shared Electron Numbers (SEN).<sup>[a]</sup>

	$\text{MgCl}_2$	$\text{Mg}_2\text{Cl}_2$ (1)	MCl	$\text{MgCp}_2$	$\text{Mg}_2\text{Cp}_2$ (2)	MCp	$\text{MgR}^*_2$	$\text{Mg}_2\text{R}^*_2$ (3)	MR*
Symmetrie	$D_{\infty h}$	$D_{\infty h}$	$C_{\infty v}$	$D_{5d}$	$D_{5d}$	$C_{5v}$	$D_{2d}$	$D_{2d}$	$C_{2v}$
$E_{\text{tot}}$	−1120.632440	−1320.746554	−660.335524	−587.178654	−787.291531	−393.607558	−766.959937	−967.054762	−483.491164
$r(\text{MgR})$	218.5	221.0	223.2	202.5	205.5	206.5	207.2	208.5	207.7
$r(\text{MgMg})$		276.6			276.3			284.7	
$E_{\text{Dim.}}$		−198.2			−200.6			−190.2	
$E_{\text{Disprop.}}$		55.2			52.0			4.6	
SEN(MgCl)	0.59	1.06	1.10						
SEN(MgMg)	—	1.34	—						
$q(\text{Mg})$	0.86	0.27	0.27						
$q(\text{Cl})$	−0.43	−0.27	−0.27						

[a] Für donorstabilisiertes 1,  $\text{Mg}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , betragen die Mg-Mg- und Mg-Cl-Abstände 283.1 bzw. 228.6 pm und  $E_{\text{Disprop.}}$  wird zu  $5.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet.

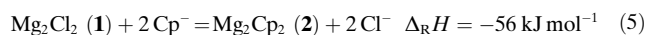
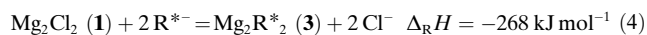
bei  $176 \text{ cm}^{-1}$ , die gleichphasige Mg-Cl-Schwingung ( $\nu_2[\Sigma_g]$ ) bei  $527 \text{ cm}^{-1}$  und die symmetrische ClMg-MgCl-Deformationsschwingung ( $\nu_4[\Pi_g]$ ) bei  $150 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Daneben gibt es einige Ober- und Kombinationsschwingungen (Tabelle 1). Die Zuordnung stützt sich auch auf die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ -Isotopenverschiebungen (Tabelle 1). Aus diesen Betrachtungen lässt sich zum einen die für die Bindungsdiskussion wichtige Mg-Mg-Dissoziationsenergie mit  $197 \text{ kJ mol}^{-1}$  (siehe Hintergrundinformationen) mit der aus Oberschwingungen von  $\nu_1$  ermittelten Anharmonizitätskonstanten abschätzen, zum anderen können die experimentell basierten Kraftkonstanten berechnet werden (Tabelle 1 und Hintergrundinformationen). Alle experimentellen Befunde, d.h. Kraftkonstanten, Mg-Mg-Dissoziationsenergie und Bindungsenergien (BE) (Tabelle 2 und Hintergrundinformationen) korrelieren gut mit den quantenchemisch berechneten Ergebnissen (z.B. SEN, Abstandsveränderungen) (Tabelle 2). So nehmen z.B. die berechneten und gemessenen Bindungsenergien und Kraftkonstanten für die Mg-Cl-Bindungen von  $\text{MgCl}_2$  über  $\text{Mg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{MgCl}$  ab.

Diese erstmals experimentell zugänglichen Strukturparameter einer Mg-Mg-Bindung, wie Kraftkonstante, Schwingungsfrequenz und Dissoziationsenergie, ordnen sich schlüssig in das Bild der Element-Element-Bindungen in dieser Reihe des Periodensystems ein, d.h., ausgehend von einer starken  $\sigma$ -Bindung im  $\text{Cl}_2$  wird diese Bindung bis zum  $\text{Na}_2$ -Molekül deutlich geschwächt (Tabelle 3).<sup>[36]</sup>

Beim Erwärmen und Verflüchtigen der Edelgasmatrix findet eine Disproportionierung der zuvor isolierten  $(\text{MgCl})_n$ -Spezies unter Bildung von elementarem Magnesium statt. Um diese spontane Disproportionierungsstabilität, die im Gegensatz zur Disproportionierungsstabilität von  $\text{Mg}_2(\text{R}1)_2$  und  $\text{Mg}_2(\text{R}2)_2$  steht,<sup>[2]</sup> zu verstehen, haben wir Modellreaktionen von  $\text{Mg}_2\text{Cl}_2$  (1),  $\text{Mg}_2\text{Cp}_2$  (2) und einer hypothetischen

Verbindung  $\text{Mg}_2\text{R}^*_2$  (3) untersucht. Die berechneten Strukturdaten von 1, 2 und 3, die mit den literaturbekannten<sup>[10]</sup> gut übereinstimmen, werden zusammen mit einigen anderen, für die Bindungsdiskussion relevanten Verbindungen in Tabelle 2 wiedergegeben. Für die endotherme Dissoziation von 1, 2 und 3 in die monomeren Einheiten ergeben sich Werte von 198, 200 bis  $190 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die mit dem spektroskopisch ermittelten Betrag von  $197 \text{ kJ mol}^{-1}$  für 1 gut übereinstimmen. Hierbei überrascht allerdings der geringe Unterschied zwischen den berechneten Energiewerten, da die Mg-Mg-Abstände in diesen Verbindungen deutlich variieren (Tabelle 1).

Die relativen Stabilitäten von 1, 2 und 3 lassen sich besonders durch die folgenden berechneten isodesmischen Reaktionen (4) und (5) verdeutlichen. Hieraus folgt, dass die Modellverbindung 3, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen zu  $\text{Mg}_2(\text{R}1)_2$  und  $\text{Mg}_2(\text{R}2)_2$ , besonders stabil ist.



Für die Disproportionierung von 1, 2 und 3 zu gasförmigem Magnesium und  $\text{MgCl}_2$  bzw.  $\text{MgCp}_2/\text{MgR}^*_2$  erhält man folgende Energiebeträge: +55, +52 bzw. +4.6  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Da die Verdampfungsenthalpie für festes Magnesium nur  $148 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt,<sup>[20]</sup> reagieren nach den oben genannten Befunden alle MgMg-Verbindungen in einer exothermen Disproportionierung zu festem Magnesium und den jeweiligen  $\text{Mg}^{\text{II}}$ -Verbindungen. Dieser Befund ist in Einklang mit unseren ersten Versuchen zur Herstellung von  $\text{Mg}_2\text{Br}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{Cp}^*_2$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) bzw.  $\text{Mg}_n\text{Br}_m/\text{Mg}_n\text{Cp}^*_m$ -Spezies: Lösungen, die diese Verbindungen enthalten, zersetzen sich bereits ab  $-60^\circ\text{C}$  unter Mg-Abscheidung. Demgegenüber ist für  $\text{Mg}_2\text{R}^*_2$  (3), in Analogie zu den Befunden für z.B.  $\text{Mg}_2(\text{R}1)_2$ , eine durch den Chelateffekt bedingte kinetische Hemmung für die Disproportionierung zu erwarten. Offensichtlich ist diese kinetische Stabilisierung durch den Chelateffekt deutlich größer als die nach den Rechnungen zu erwartende thermodynamische Bevorzugung der Disproportionierung und als der große Mg-Mg-Abstand in  $\text{Mg}_2\text{R}^*_2$  (3) (im Vergleich zu  $\text{Mg}_2\text{Cl}_2$  (1) und  $\text{Mg}_2\text{Cp}_2$  (2)) erwarten lassen. Da die Stabilisierung von  $\text{Mg}_2\text{Cl}_2$  durch Donoren wie Ammoniak (z.B.  $\text{Mg}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ) (vgl. Tabelle 2) nach Rechnungen den Verhältnissen bei  $\text{Mg}_2\text{R}_2$  ( $\text{R} = \text{R}1, \text{R}2$  und  $\text{R}^*$ ) sehr

**Tabelle 3:** Kraftkonstanten  $f$  (in  $\text{mdyn Å}^{-1}$ ) und Schwingungsfrequenzen  $\tilde{\nu}$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von Molekülen mit Element-Element-Einfachbindungen innerhalb der 3. Periode des Periodensystems.<sup>[32]</sup>

	Na-Na [Na <sub>2</sub> ]	Mg-Mg [Mg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Al-Al	Si-Si	P-P	S-S	Cl-Cl [Cl <sub>2</sub> ]
$f$	0.17	0.65	1.1	1.6	2.0	2.6	3.2
$\tilde{\nu}$	159	176	373	440	460	520	557

ähnlich ist, sollte auch eine donorstabilisierte  $\text{Mg}_2\text{X}_2$ -Lösung disproportionierungsinert sein. Diese Erwartungen werden jedoch nach orientierenden Versuchen nicht erfüllt, was bedeutet, dass die große Inertheit von z.B.  $\text{Mg}_2(\text{R}1)_2$  und  $\text{Mg}_2(\text{R}2)_2$  gegen Disproportionierung überwiegend auf die feste Mg-Ligand-Chelatbindung zurückzuführen ist, die nur bei sehr hoher thermischer Belastung gebrochen wird. Diese Überlegung zur besonderen Stabilität von z.B.  $\text{Mg}_2(\text{R}1)_2$  oder  $\text{Mg}_2\text{R}^*_2$ , die sogar aus festem Magnesium und gelöstem  $\text{MgCl}_2$  in Gegenwart eines chelatierenden Liganden  $\text{R}^*$  mit ca.  $-170$  kJ exotherm gebildet werden sollte, wird auch durch die Stabilität chelatstabilisierter  $\text{Al}^{\text{I}}$ - und ähnlicher  $\text{Ga}^{\text{I}}$ -Verbindungen<sup>[37–42]</sup> bestätigt, bei denen ein Zugang zu metallreichen Verbindungen, z.B. zu metalloiden  $\text{Ga}_n\text{R}_m$ -Clusterverbindungen ( $n > m$ ), bisher nicht beobachtet wurde. Um also in den Bereich metalloider Magnesiumcluster vorzustößen und damit ein Potenzial für magnesiumreiche Verbindungen zu erschließen, erscheint die Synthese von nichtchelatatstabilisierten, labilen Spezies wie  $\text{Mg}_2\text{Cp}^*_2$  unabdingbar. Wir haben durch orientierende Synthesversuche mit der Cokondensationstechnik<sup>[6]</sup> bereits zeigen können, dass z.B. donorstabilisierte  $\text{MgBr}$ -Lösungen bereits bei  $-60^\circ\text{C}$  einen Magnesiumspiegel bilden und auch im ESR-Spektrum als monomere bzw.  $\text{Mg}_n\text{X}_n$ -Spezies mit ungerader Metallatomzahl den erwarteten Radikalcharakter zeigen,<sup>[43]</sup> der auch nach der Substitution von  $\text{MgBr}$  durch z.B.  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  erhalten bleibt. Untersuchungen zur Kristallisation von Mg-reichen Spezies wie  $\text{Mg}_n\text{Cp}^*_m$  ( $n > m$ ), die sich in diesen Vorversuchen ebenfalls als äußerst temperaturlabil erwiesen, sind Gegenstand laufender Arbeiten.

## Experimentelles

Matrixisolation, IR- und Raman-Spektroskopie: Nach Überleiten von  $\text{HCl}$  über  $\text{MgB}_{20}$  bei  $700^\circ\text{C}$  entstehen gasförmiges  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{MgCl}$ . Das Hochtemperaturgas wird zusammen mit einem Überschuss von Argon (IR-, Raman-Spektroskopie) oder  $\text{N}_2$  (Raman-Spektroskopie) auf eine auf  $12$  K heliumgekühlte Kupferoberfläche abgeschieden. Während der Abscheidung bildet sich ebenfalls dimeres  $\text{MgCl}$ . Den Kryostaten und die Versuchsbedingungen haben wir bereits früher beschrieben.<sup>[34,35]</sup> Die IR-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer Bruker IFS 113v (DTGS-Detektor, Auflösung  $1\text{ cm}^{-1}$ ) aufgenommen. Die Raman-Spektren erhielten wir mithilfe eines Dilor-XY800-Spektrometers (CCD-Kamera, Wright Instruments, Auflösung  $1.5\text{ cm}^{-1}$ ). Die Anregung erfolgte mit der  $488\text{-nm}$ - bzw.  $514.5\text{-nm}$ -Laserlinie eines  $\text{Ar}^+$ -Ionenlasers (Coherent, Innova 90–5).

Quantenchemische Rechnungen: Die hier untersuchten Moleküle wurden mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP-Funktional) unter Verwendung des Programmpakets Turbomole<sup>[45]</sup> untersucht.<sup>[46–52]</sup> Die Basissätze waren von Double- $\zeta$ -Plus-Polarization (DZP)-Qualität entsprechend der Turbomole-Basissatzbibliothek.<sup>[53]</sup> Der DZP-Basissatz von Magnesium wurde jedoch der theoretischen Untersuchung von Schaefer<sup>[10]</sup> entnommen. Er enthielt eine McLean-Chandler-Kontraktion ( $12\text{s}9\text{p}/6\text{s}5\text{p}$ ) sowie eine d-artige Polarisationsfunktion ( $\eta_d(\text{Mg}) = 0.175$ ). Nur dieser unter Berücksichtigung des  $\text{Mg}-^3\text{P}$ -Zustands erhaltene Basissatz erlaubt die zuverlässige Beschreibung molekularer Mg-Verbindungen.<sup>[54]</sup>

Die Kraftkonstantenmatrix und die Schwingungsfrequenzen wurden mit dem Modul NumForce<sup>[45]</sup> erhalten. Die IR- und Raman-Intensitäten wurden mit dem Programm SNF berechnet.<sup>[55]</sup> Populationsanalysen für die Moleküle  $\text{MgCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{Cl}_2$  wurden

nach der Methode von Ahlrichs und Heinzmann durchgeführt (Zahl der modifizierten Atomorbitale: Mg 7, Cl 9). Sie liefern sowohl Partialladungen als auch Shared Electron Numbers (SEN), die ein Maß für die kovalente Bindungsstärke sind.<sup>[56,57]</sup>

Eingegangen am 20. Juni 2008

Online veröffentlicht am 30. September 2008

**Stichwörter:** Magnesiumhalogenide · Matrixisolation · Metall-Metall-Bindungen · Thermodynamik

- [1] M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2185.
- [2] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754.
- [3] A. Schnepf, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3066; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3006.
- [4] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136.
- [5] Anders als z.B. die Al-Al-Verbindungen<sup>[6–9]</sup> wurden die ersten Beispiele für molekulare Verbindungen mit Zn-Zn- und Mg-Mg-Bindungen an herausragenden Stellen publiziert und z.T. mit Highlight-Artikeln in der *Angewandten Chemie* gewürdigt.<sup>[1,3]</sup>
- [6] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [7] R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2983.
- [8] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
- [9] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 862.
- [10] Y. Xie, H. F. Schaefer III, E. D. Jemmis, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 414.
- [11] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6292.
- [12] A. Velazquez, I. Fernández, G. Frenking, G. Merino, *Organometallics* **2007**, *26*, 4731.
- [13] Die ersten Berichte über kristalline Erdalkalimonohalogenide wurden später korrigiert, da es sich um Hydridhalogenide  $\text{MHX}$  handelte.<sup>[14–16]</sup> Die Korrektur wurde u. a. durch einen Beitrag des späteren Nobelpreisträgers K. Ziegler initiiert.<sup>[17]</sup>
- [14] P. Ehrlich, B. Alt, L. Gentsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *283*, 58.
- [15] H. P. Beck, A. Limmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 185.
- [16] P. Ehrlich, *Angew. Chem.* **1953**, *65*, 539.
- [17] P. Ehrlich, H. Görtz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *288*, 148.
- [18] L. B. Knight, Jr., W. C. Easley, W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 322.
- [19] Wir haben für eine analoge Herstellung von  $\text{MgCl}$  eine Abschätzung für das zu erwartende  $\text{MgCl}/\text{MgCl}_2$ -Verhältnis bei  $2250^\circ\text{C}$  vorgenommen<sup>[20]</sup> und für einen realistischen Gesamtdruck bei Synthesebedingungen von ca.  $0.1$  mbar einen Wert von ca. 2 erhalten.
- [20] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [21] M. Monteverde, M. Núñez-Regueiro, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, T. He, S. M. Loureiro, R. J. Cava, *Science* **2001**, *292*, 75.
- [22] R. F. Service, *Science* **2002**, *295*, 786.
- [23] X. X. Xi, X. H. Zeng, A. Soukiasian, J. Jones, J. Hotchkiss, Y. Zhong, C. O. Brubaker, Z.-K. Liu, J. Lettieri, D. G. Schlom, Y. F. Hu, E. Wertz, Q. Li, W. Tian, H. P. Sun, X. Q. Pan, *Supercond. Sci. Technol.* **2002**, *15*, 451.
- [24] L. P. Cook, R. Klein, W. Wong-Ng, Q. Huang, R. A. Ribeiro, P. C. Canfield, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **2005**, *15*, 3227.
- [25] S. Brutti, A. Ciccio, G. Balducci, G. Gigli, P. Manfrinetti, A. Palenzona, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2892.



- [26] G. Balducci, S. Brutti, A. Ciccio, G. Gigli, P. Manfrinetti, A. Palenzona, M. F. Butman, L. Kudin, *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 292.
- [27] S. Brutti, G. Balducci, G. Gigli, A. Ciccio, P. Manfrinetti, A. Palenzona, *J. Cryst. Growth* **2006**, *289*, 578.
- [28] Die Bildung von  $\text{BCl}_3$  spielt in diesem Gleichgewicht wegen der thermodynamischen Präferenz für die Magnesiumhalogenide keine Rolle.<sup>[20]</sup>
- [29] Wir haben für diese formale Betrachtung die Entstehung von festem Bor gewählt, da es sehr schwierig ist, die Zusammensetzung der festen Phase zu ermitteln, die sich permanent ändert; unter Umständen könnte auch eine unbekannte Phase wie  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{Cl}$  gebildet werden, deren Zersetzung zu  $\text{MgCl}$  führt. Wird das in dieser Gleichgewichtsbetrachtung außerdem entstehende  $\text{MgB}_4$  statt festem Bor einbezogen (die Entstehung von  $\text{MgB}_4$  wurde von uns auch experimentell nachgewiesen), so verschiebt sich der Schnittpunkt für die Dampfdrücke  $p(\text{MgCl}_2)$  und  $p(\text{MgCl})$  ein wenig. Wir haben auf eine genauere Berechnung bisher verzichtet, da die thermodynamischen Werte für alle im Gleichgewicht unter Umständen relevanten  $\text{MgB}_n$ -Phasen bisher sehr widersprüchlich sind.<sup>[23–25,28]</sup>
- [30] G. K. Moiseev, A. L. Ivanovskii, *Inorg. Mater.* **2005**, *41*, 1061.
- [31] M. L. Lesiecki, J. W. Nibler, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 871.
- [32] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Structure IV, Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Reinhold, New York, **1979**.
- [33]  $p(\text{MgCl}_2) = 8.7 \times 10^{-2}$ ,  $p(\text{MgCl}) = 1.3 \times 10^{-2}$ ,  $p(\text{Mg}_2\text{Cl}_2) = 3 \times 10^{-4}$  mbar. Die höhere Konzentration von  $\text{Mg}_2\text{Cl}_2$  ist auf die thermodynamisch begünstigte Dimerisierung von  $\text{MgCl}$  bei Matrixbedingungen zurückzuführen. Eine solche Dimerisierung ist auch z. B. bei Matrixuntersuchungen von  $\text{SiO}$ <sup>[34,35]</sup> beobachtet worden, da hier große Intensitäten für die Absorption der  $\text{Si}_2\text{O}_2$ -Moleküle beobachtet werden, obwohl diese in der Gasphase in kaum messbarer Konzentration vorliegen.
- [34] H. Schnöckel, T. Mehner, H. S. Plitt, S. Schunck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4578.
- [35] M. Friesen, M. Junker, A. Zumbusch, H. Schnöckel, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7881.
- [36] H. Schnöckel, H. Willner in *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications* (Hrsg.: B. Schrader), Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, S. 230.
- [37] E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9758.
- [38] E. S. Schmidt, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 505.
- [39] H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7284.
- [40] R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3844.
- [41] S. Aldridge, R. J. Baker, N. D. Coombs, C. Jones, R. P. Rose, A. Rossin, D. J. Willock, *Dalton Trans.* **2006**, 3313.
- [42] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274.
- [43] DFT-Rechnungen an ausgewählten oligomeren  $\text{Mg}_n\text{Cl}_n$ -Spezies zeigen deren unerwartete Stabilität, sodass die Herstellung von festem metastabilem  $\text{MgCl}$  nicht vollkommen unrealistisch erscheint.<sup>[44]</sup>
- [44] T. Pankewitz, P. Henke, H. Schnöckel, W. Kloppe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, DOI: 10.1002/ejic.200800626.
- [45] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [46] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.
- [47] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, *123*, 714.
- [48] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385.
- [49] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [50] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [51] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [52] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [53] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [54] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- [55] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind, B. A. Hess, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 895.
- [56] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33.
- [57] C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, *68*, 231.
- [58] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **2000**, *14*, 123.
- [59] E. R. Lippincott, R. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5171.