

MgCl und Mg₂Cl₂: von theoretischen und thermodynamischen Überlegungen zur Spektroskopie und Chemie von Mg-Mg-Spezies**

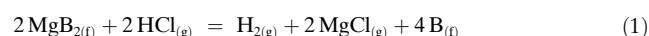
Ralf Köppe,* Patrick Henke und Hansgeorg Schnöckel*

Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen der Hauptgruppenelemente haben in jüngster Zeit eine unerwartet hohe Aufmerksamkeit erfahren.^[1–5] Trotz der jüngsten strukturellen Befunde zu zwei kristallinen Mg₂R₂-Verbindungen (R1=[ArNC(NiPr₂)NAr]⁻; R2=[{ArNCMe₂}CH]⁻; Ar=2,6-Diisopropylphenyl, iPr=Isopropyl)^[2] und trotz zahlreicher theoretischer Studien zu Molekülen mit Mg-Mg-Bindungen^[10–12] bleiben noch entscheidende Fragen offen, z. B. zur unerwarteten Disproportionierungsstabilität der beiden oben genannten Mg^I-Verbindungen. Diesbezüglich stellen wir hier folgende Ergebnisse vor: 1) Basierend auf quantenchemisch unterstützten Thermodynamikrechnungen wird eine praktikable Möglichkeit zur Erzeugung von radikalischen monomeren Mg^I-Halogeniden bei Temperaturen um 900°C vorgestellt. 2) Durch die spektroskopische Untersuchung von MgCl und dimerem linearem Mg₂Cl₂ in festen Edelgasmatrizes werden die Bindungsverhältnisse unter besonderer Berücksichtigung der Mg-Mg-Bindung analysiert und die Mg-Mg-Dissoziationsenergie ermittelt. 3) Eine vergleichende thermodynamische Betrachtung von Mg₂Cl₂ (**1**), Mg₂Cp₂ (**2**) (Cp=Cyclopentadienyl) und einer Modellverbindung Mg₂R₂^{*} (R^{*}=C(NH₂)(NCH₃)₂, **3**), die analog zur erwähnten kristallinen Mg₂(R1)₂-Verbindung ist, verdeutlicht die besondere Disproportionierungsstabilität der letztgenannten Spezies. Dies heißt, dass für weiterführende Untersuchungen, die z. B. in den Bereich metallreicher Mg_nR_m-Cluster führen, die Synthese reaktiver Ausgangsverbindungen wie MgCl unerlässlich ist. Über erste Ergebnisse von Synthesestudien wird berichtet.

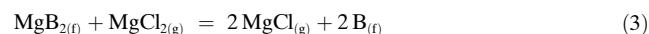
Nachdem sich vor gut 50 Jahren der erste Hinweis auf stabile Erdalkali(I)-halogenide als Irrtum erwiesen hatte,^[13] gelang vor knapp 40 Jahren der erste ESR-spektroskopische Nachweis unter anderem von MgF in einer Edelgasmatrix.^[18] Hierzu wurde MgF₂ bei 1250°C verdampft, die gasförmigen MgF₂-Moleküle bei 2350°C zu MgF und F-Atomen dissozi-

iert und anschließend in der Matrix abgeschieden.^[19] Um zu einem für Synthesestudien praktikablen Verfahren analog zur AlCl-Synthese bei 900°C zu gelangen,^[6] darf im Gleichgewicht außer den gasförmigen Komponenten MgCl und MgCl₂ keine weitere gasförmige Komponente, z. B. Mg_(g), auftreten, um nicht die entropiebegünstigte Bildung der Monohalogenide zu gefährden. Da aber im Unterschied zur entropiebegünstigten endothermen Bildung von AlCl (Al_(fl) + AlCl_{3(g)} → 3 AlCl_(g)) für Magnesium der Dampfdruck bei 800°C bereits 1.5 mbar beträgt, haben wir nach einer festen magnesiuhaltigen Verbindung mit deutlich reduzierter Mg-Aktivität, d. h. mit einem kleinen Mg-Zersetzungdruck, gesucht. Das durch seine unerwartete Supraleitfähigkeit^[21–23] bekannt gewordene MgB₂ erschien geeignet, da dessen Mg-Partialdruck genau untersucht wurde und bei ca. 800°C nur etwa 10⁻³ mbar beträgt.^[24–27]

Prinzipiell sind beim Überleiten von HCl über erhitztes MgB₂ folgende Reaktionen zu MgCl₂ und MgCl denkbar [Gl. (1), (2)].^[28]



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



Basierend auf zahlreichen Untersuchungen zur Stabilität von MgB₂^[24–26,30] und auch auf quantenchemischen Rechnungen zu MgCl und Mg₂Cl₂ resultiert letztendlich die in Abbildung 1 wiedergegebene temperaturabhängige Partialdruckkurve für MgCl₂, MgCl und Mg₂Cl₂. Außerdem ist in Abbildung 1 der Zersetzungsdruk von MgB₂ angegeben. Aus der Auftragung folgt, dass in dieser Modellbetrachtung der eingelegte HCl-Druck den Magnesiumpartialdruck überschreiten muss. Wird bei 700°C HCl über MgB₂ geleitet und wird diese Gasphase zusammen mit einem großen Überschuss eines Inertgases (N₂, 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 MgCl₂ und dessen Oligomeren^[31] nur noch zwei weitere Absorptionen auftauchen, die monomerem und dimerem MgCl zugeordnet werden (Tabelle 1). Für lineares ($D_{\infty h}$) Mg₂Cl₂ wird im IR-Spektrum bei 485 cm⁻¹ die gegenphasige MgCl-Schwingung (ν_3) beobachtet, deren $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ -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.Schnoeckel@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 Erdalkalischulgeniden 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.

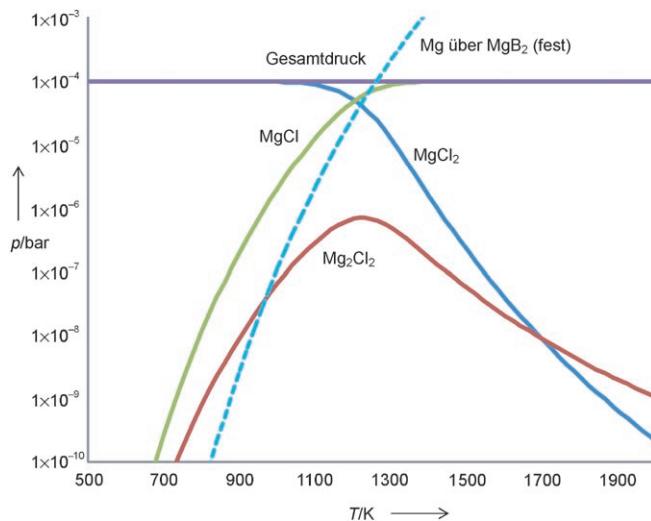


Abbildung 1. Partialdrücke im System $\text{HCl}/\text{MgB}_2(\text{f})$ ($p_{\text{gesamt}} = 0.1 \text{ mbar}$) sowie der Zersetzungsdampfdruck von MgB_2 . Die berechneten Drücke beziehen sich auf die Reaktionen $2 \text{MgCl}_{(\text{g})} + 2 \text{B}_{(\text{f})} = \text{MgCl}_{2(\text{g})} + \text{MgB}_2(\text{f})$ ($\Delta_{\text{R}}H = -264.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{R}}S = -173.95 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und $2 \text{MgCl}_{(\text{g})} = \text{Mg}_2\text{Cl}_{2(\text{g})}$ ($\Delta_{\text{R}}H = -198.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{R}}S = -118.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

einstimmt (Tabelle 1 und Hintergrundinformationen). Die gegenüber dem bekannten Gasphasenwert von 457.9 cm^{-1} ^[32] erwartete rotverschobene Schwingung von MgCl bei 456.1 cm^{-1} ordnen wir monomerem MgCl zu. Die Intensitätsverhältnisse der Absorption der MgCl -Schwingungen von MgCl_2 , MgCl und Mg_2Cl_2 betragen nach diesen IR-Spektren 34:2:1. Aufgrund der berechneten IR-Intensitäten ergibt sich

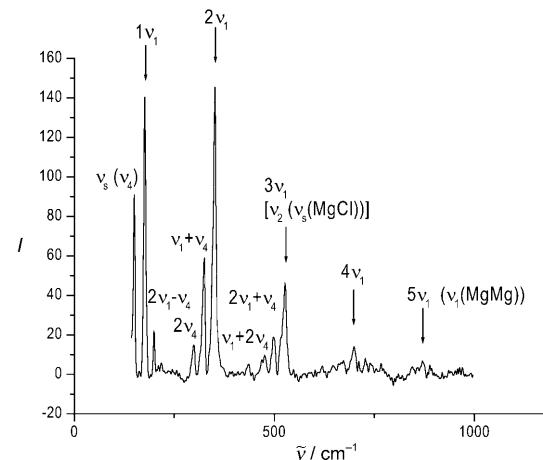


Abbildung 2. Raman-Spektrum von $\text{Mg}_2\text{Cl}_2 (D_{\infty h})$ in festem N_2 (Anregungswellenlänge 488 nm). Die Mg-Mg-Schwingungen (v_1 , $2v_1$, $3v_1$, $4v_1$, $5v_1$) sind mit Pfeilen markiert (siehe Tabelle 1).

aus dem IR-Spektrum ein Verhältnis $\text{MgCl}_2/\text{MgCl}/\text{Mg}_2\text{Cl}_2$ 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.^[33]

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^{-1}) für MgCl , MgCl_2 und Mg_2Cl_2 .^[a]

	IR/Ar-Matrix	Raman/ N_2 -Matrix/488 nm (Ar-Matrix/488 nm)	Theorie		
			MgCl	MgCl_2	Mg_2Cl_2
$v_3 (v_{as}(\text{MgCl}_2)[\text{MgCl}_2])$, Sites ^[b] $(\text{MgCl}_2)_2^{[b]}$	596.9/581.4/567.0 503.3				628.7 (129/0)
$v_3 (v_{as}(\text{MgCl})[\text{Mg}_2\text{Cl}_2])^{[c]}$	485.0				470.5 (162/0)
$v(\text{MgCl})[\text{MgCl}]$ $(\text{MgCl}_2)_2^{[b]}$	456.1 (Gas: 457.92) 371.2		452.0 (53/16)		
$v_1 (v_s(\text{MgCl}_2)[\text{MgCl}_2])$ $(\text{MgCl}_2)_2^{[b]}$	327.8 265.2/254.6				322.6 (0/10)
$5v_4[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]$		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			
$v_1 (v(\text{MgMg})[\text{Mg}_2\text{Cl}_2])^{[d]}$	176.2 (178.0)				170.4 (0/39)
$v_4 \delta_s(\text{Mg}_2\text{Cl})[\text{Mg}_2\text{Cl}_2]^{[e]}$	150.3 (146.9)				113.0 (0/10)
$v_3 (\delta(\text{MgCl}_2)[\text{MgCl}_2])$			115.2 (54/0)		
$v_5 (\delta_{as}(\text{MgCl})[\text{Mg}_2\text{Cl}_2])$				50.4 (44/0)	

[a] Die berechneten IR- und Raman-Intensitäten sind in Klammern angegeben (km mol^{-1} bzw. Åamu^{-1}). In den Hintergrundinformationen sind die Normalschwingungen graphisch dargestellt.^[58] Aus den Rechnungen ergeben sich in Übereinstimmung mit den gemessenen Frequenzen folgende interne Valenzkraftkonstanten (mdyn Å^{-1}): $f(\text{MgCl})$: 2.12 (MgCl_2), 1.91 (Mg_2Cl_2), 1.74 (MgCl); $f(\text{MgMg})$: 0.65 (Mg_2Cl_2). [b] Lit. [31]. [c] Isotopenaufspaltung $\text{Mg}_2^{35}\text{Cl}_2/\text{Mg}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ (v_3): 2.5 (exp.), 2.6 cm^{-1} (theor.). [d] Isotopenaufspaltung $\text{Mg}_2^{35}\text{Cl}_2/\text{Mg}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ (v_1): 2.2 (exp.), 1.8 cm^{-1} (theor.). [e] Isotopenaufspaltung $\text{Mg}_2^{35}\text{Cl}_2/\text{Mg}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ (v_4): 0 (exp.), 0.1 cm^{-1} (theor.).

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

	MgCl_2	Mg_2Cl_2 (1)	MCl	MgCp_2	Mg_2Cp_2 (2)	MCp	MgR^{*2}	Mg_2R^{*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_{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 kJ mol^{-1} berechnet.

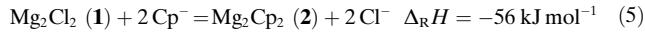
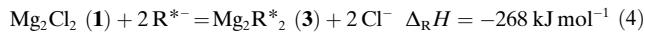
bei 176 cm^{-1} , die gleichphasige Mg-Cl-Schwingung ($\nu_2[\Sigma_g]$) bei 527 cm^{-1} und die symmetrische ClMg-MgCl -Deformationschwingung ($\nu_4[\Pi_g]$) bei 150 cm^{-1} beobachtet. Daneben gibt es einige Ober- und Kombinationsschwingungen (Tabelle 1). Die Zuordnung stützt sich auch auf die Übereinstimmung 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 kJ mol^{-1} (siehe Hintergrundinformationen) mit der aus Oberschwingungen von ν_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 MgCl_2 über Mg_2Cl_2 und 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 σ -Bindung im Cl_2 wird diese Bindung bis zum Na_2 -Molekül deutlich geschwächt (Tabelle 3).^[36]

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 Disproportionierungslabilität, die im Gegensatz zur Disproportionierungsstabilität von $\text{Mg}_2(\text{R}1)_2$ und $\text{Mg}_2(\text{R}2)_2$ steht,^[2] zu verstehen, haben wir Modellreaktionen von Mg_2Cl_2 (**1**), Mg_2Cp_2 (**2**) und einer hypothetischen

Verbindung Mg_2R^{*2} (**3**) untersucht. Die berechneten Strukturdaten von **1**, **2** und **3**, die mit den literaturbekannten^[10] 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 kJ mol^{-1} , die mit dem spektroskopisch ermittelten Betrag von 197 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 MgCl_2 bzw. $\text{MgCp}_2/\text{MgR}^{*2}$ erhält man folgende Energiebeträge: +55, +52 bzw. +4.6 kJ mol^{-1} . Da die Verdampfungsenthalpie für festes Magnesium nur 148 kJ mol^{-1} beträgt,^[20] reagieren nach den oben genannten Befunden alle MgMg-Verbindungen in einer exothermen Disproportionierung zu festem Magnesium und den jeweiligen Mg^{II} -Verbindungen. Dieser Befund ist in Einklang mit unseren ersten Versuchen zur Herstellung von Mg_2Br_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°C unter Mg-Abscheidung. Demgegenüber ist für Mg_2R^{*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 Mg_2R^{*2} (**3**) (im Vergleich zu Mg_2Cl_2 (**1**) und Mg_2Cp_2 (**2**)) erwarten lassen. Da die Stabilisierung von Mg_2Cl_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 Mg_2R_2 ($\text{R} = \text{R}1, \text{R}2$ und R^*) sehr

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

	Na-Na [Na_2]	Mg-Mg [Mg_2Cl_2]	Al-Al	Si-Si	P-P	S-S	Cl-Cl [Cl_2]
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 Mg_2X_2 -Lösung disproportionierungsintert sein. Diese Erwartungen werden jedoch nach orientierenden Versuchen nicht erfüllt, was bedeutet, dass die große Inertheit von z.B. $Mg_2(R1)_2$ und $Mg_2(R2)_2$ 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. $Mg_2(R1)_2$ oder $Mg_2R^{*}_2$, die sogar aus festem Magnesium und gelöstem $MgCl_2$ in Gegenwart eines chelatisierenden Liganden R^{*-} mit ca. -170 kJ exotherm gebildet werden sollte, wird auch durch die Stabilität chelatstabilisierter Al^{1-} und ähnlicher Ga^{1-} -Verbindungen^[37-42] bestätigt, bei denen ein Zugang zu metallreichen Verbindungen, z.B. zu metalloiden Ga_nR_m -Clusterverbindungen ($n > m$), bisher nicht beobachtet wurde. Um also in den Bereich metalloider Magnesiumcluster vorzustossen und damit ein Potenzial für magnesiumreiche Verbindungen zu erschließen, erscheint die Synthese von nichtchelatstabilisierten, labilen Spezies wie $Mg_2Cp^{*}_2$ unabdingbar. Wir haben durch orientierende Syntheseversuche mit der Cokondensationstechnik^[6] bereits zeigen können, dass z.B. donorstabilisierte $MgBr$ -Lösungen bereits bei $-60^\circ C$ einen Magnesiumspiegel bilden und auch im ESR-Spektrum als monomere bzw. Mg_nX_n -Spezies mit ungerader Metallatomzahl den erwarteten Radikalcharakter zeigen,^[43] der auch nach der Substitution von $MgBr$ durch z.B. $N(SiMe_3)_2$ erhalten bleibt. Untersuchungen zur Kristallisation von magnesiumreichen Spezies wie $Mg_nCp^{*}_m$ ($n > m$), die sich in diesen Vorversuchen ebenfalls als äußerst temperaturlabil erwiesen, sind Gegenstand laufender Arbeiten.

Experimentelles

Matrixisolierung, IR- und Raman-Spektroskopie: Nach Überleiten von HCl über $MgB_{2(f)}$ bei $700^\circ C$ entstehen gasförmiges $MgCl_2$ und $MgCl$. Das Hochtemperaturgas wird zusammen mit einem Überschuss von Argon (IR-, Raman-Spektroskopie) oder N_2 (Raman-Spektroskopie) auf eine auf 12 K heliumgekühlte Kupferoberfläche abgeschieden. Während der Abscheidung bildet sich ebenfalls dimeres $MgCl$. Den Kryostaten und die Versuchsbedingungen haben wir bereits früher beschrieben.^[34,35] Die IR-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer Bruker IFS113v (DTGS-Detektor, Auflösung 1 cm^{-1}) aufgenommen. Die Raman-Spektren erhielten wir mithilfe eines Dilor-XY800-Spektrometers (CCD-Kamera, Wright Instruments, Auflösung 1.5 cm^{-1}). Die Anregung erfolgte mit der 488-nm -bzw. 514.5-nm -Laserlinie eines Ar^+ -Ionenlasers (Coherent, Innova 90-5).

Quantenchemische Rechnungen: Die hier untersuchten Moleküle wurden mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP-Funktional) unter Verwendung des Programm pakets Turbomole^[45] untersucht.^[46-52] Die Basissätze waren von Double- ζ -Plus-Polarization (DZP)-Qualität entsprechend der Turbomole-Basisatzbibliothek.^[53] Der DZP-Basisatz von Magnesium wurde jedoch der theoretischen Untersuchung von Schaefer^[10] entnommen. Er enthielt eine McLean-Chandler-Kontraktion ($12s9p/6s5p$) sowie eine d-artige Polarisationsfunktion ($\eta_d(Mg) = 0.175$). Nur dieser unter Berücksichtigung des $Mg-^3P$ -Zustands erhaltene Basisatz erlaubt die zuverlässige Beschreibung molekularer Mg-Verbindungen.^[54]

Die Kraftkonstantenmatrix und die Schwingungsfrequenzen wurden mit dem Modul NumForce^[45] erhalten. Die IR- und Raman-Intensitäten wurden mit dem Programm SNF berechnet.^[55] Populationsanalysen für die Moleküle $MgCl$, $MgCl_2$ und Mg_2Cl_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.^[56,57]

Eingegangen am 20. Juni 2008

Online veröffentlicht am 30. September 2008

Stichwörter: Magnesiumhalogenide · Matrixisolierung · 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^[6-9] 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.^[1,3]
- [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 MHX handelte.^[14-16] Die Korrektur wurde u.a. durch einen Beitrag des späteren Nobelpreisträgers K. Ziegler initiiert.^[17]
- [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 $MgCl$ eine Abschätzung für das zu erwartende $MgCl/MgCl_2$ -Verhältnis bei $2250^\circ C$ vorgenommen^[20] 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. Ciccioli, G. Baldacci, G. Gigli, P. Manfrinetti, A. Palenzona, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2892.

- [26] G. Balducci, S. Brutti, A. Ciccioli, 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. Ciccioli, P. Manfrinetti, A. Palenzona, *J. Cryst. Growth* **2006**, *289*, 578.
- [28] Die Bildung von BCl_3 spielt in diesem Gleichgewicht wegen der thermodynamischen Präferenz für die Magnesiumhalogenide keine Rolle.^[20]
- [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 MgCl führt. Wird das in dieser Gleichgewichtsbetrachtung außerdem entstehende MgB_4 statt festem Bor einbezogen (die Entstehung von 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 MgB_n -Phasen bisher sehr widersprüchlich sind.^[23–25,28]
- [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 Mg_2Cl_2 ist auf die thermodynamisch begünstigte Dimerisierung von MgCl bei Matrixbedingungen zurückzuführen. Eine solche Dimerisierung ist auch z. B. bei Matrixuntersuchungen von SiO ^[34,35] beobachtet worden, da hier große Intensitäten für die Absorption der Si_2O_7 -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. Wilcock, *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 Mg_nCl_n -Spezies zeigen deren unerwartete Stabilität, sodass die Herstellung von festem metastabilem MgCl nicht vollkommen unrealistisch erscheint.^[44]
- [44] T. Pankewitz, P. Henke, H. Schnöckel, W. Klopper, *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.