

Die schwer fassbaren Halogenide VCl_5 , MoCl_6 und ReCl_6^{**}

Farhad Tamadon und Konrad Seppelt*

Es ist Allgemeingut, dass Fluor hohe Oxidationsstufen stabilisiert. Bekannte Beispiele sind ReF_7 und PtF_6 . Noch bemerkenswerter ist der kürzlich gelungene Nachweis von HgF_4 in einer Matrix bei 4 K.^[1] Auch Verbindungen wie AuF_6 , PdF_5 und PdF_6 könnten unter Matrixbedingungen beständig sein. Dagegen ist die Zahl der Chloride in höchsten Oxidationsstufen nicht nur kleiner, sondern es gibt auch hierzu Berichte, die entweder falsch sind oder doch zumindest recht zweifelhaft. Das ist sicher der Fall mit den drei Chloriden, die in dieser Arbeit vorgestellt werden: VCl_5 , MoCl_6 und ReCl_6 .

Vanadiumpentachlorid

VF_5 ist eine gut beschriebene Verbindung, aber sie ist ein sehr starkes Oxidationsmittel. Dieses deutet darauf hin, dass VCl_5 leicht in Cl_2 und einwandfrei charakterisiertes VCl_4 zerfallen könnte. (Die homologen Verbindungen NbCl_5 und TaCl_5 sind seit Jahrzehnten bekannt und genau beschrieben.) 1969 und 1970 wurde die Reaktion von VOCl_3 mit PCl_5 beschrieben, die „ VCl_5 “ mit einem unglaublich hohen Schmelzpunkt 260–265 °C ergeben haben soll.^[2] Es wurde alsbald von anderen gezeigt, dass das Produkt eine Mischung von $\text{PCl}_4^+ \text{VCl}_5^-$ und $\text{PCl}_4^+ \text{VOCl}_4^-$ ist.^[3]

Wir versuchten die Herstellung von VCl_5 auf zwei Wegen: Zunächst durch Bestrahlung einer VCl_4/Cl_2 -Lösung bei tiefen Temperaturen, ähnlich der Herstellung des metastabilen AsCl_5 .^[4] Bei der Bestrahlung der VCl_4/Cl_2 -Lösung schlägt die Farbe von orange nach schwarz um, und VCl_5 kann nicht spektroskopisch nachgewiesen werden: Das Raman-Spektrum zeigt nur eine extrem intensive Fluoreszenz, und das ^{51}V -NMR-Spektrum zeigt als einziges Signal nur eine Spur von VOCl_3 .

Der zweite Weg besteht in der Reaktion von VF_5 mit BCl_3 bei –78 °C. Die Reaktionslösung wird dabei schnell dunkelviolet, und es scheiden sich schwarze Kristalle aus. Die Struktur des VCl_5 ist in Abbildung 1 gezeigt. Es handelt sich um ein doppelt chlorverbrücktes Dimer, ähnlich den Strukturen von $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$,^[5] $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$,^[6] $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$,^[7] W_2Cl_{10} ,^[8] und $\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$.^[4] Ein Raman-Spektrum konnte wegen der intensiven Fluoreszenz wiederum nicht erhalten werden. Jedoch wurde eine Resonanz im ^{51}V -NMR-Spektrum bei $\delta = 984.6$ ($\delta(\text{VOCl}_3) = 0$) gefunden. Das neue Pentachlorid schmilzt bei –10 °C unter Zersetzung, in Lösung ist es noch instabiler und zerfällt oberhalb –40 °C.

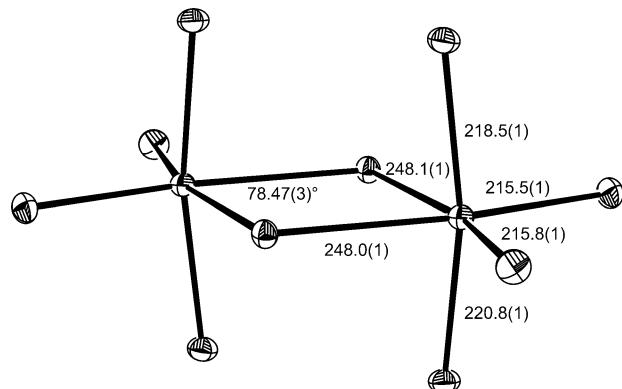


Abbildung 1. Ortep-Darstellung der Struktur des VCl_5 im festen Zustand. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Bindungslängen in pm.

Molybdänhexachlorid

WCl_6 und UCl_6 sind die einzigen bekannten binären Hexachloride. Sie sind sehr stabil und schmelzen ohne Zersetzung bei 275 und 177.5 °C. 1967 wurde berichtet, dass kleine Mengen MoCl_6 durch Reaktion von H_2MoO_4 mit SOCl_2 unter Rückfluss oder durch Chlorierung von Molybdänmetall erhalten werden können.^[9] Auch soll es sublimierbar sein. Der einzige Nachweis erfolgte durch eine Röntgenpulvermessung. Aber es fällt auf, dass $\beta\text{-WCl}_6$ ^[10] und $\beta\text{-MoCl}_6$ ^[11] einer eng verwandten Raumgruppe angehören und sehr ähnliche Gitterkonstanten haben. Angesichts der Tatsache, dass wir diese Herstellung nicht reproduzieren konnten und dass unser MoCl_6 (siehe weiter unten) nicht sublimiert werden kann, ist es wahrscheinlich, dass das feinkristalline Produkt von 1967 $\beta\text{-MoCl}_6$ war. Es ist naheliegend, dass SOCl_2 auch als Reduktionsmittel gewirkt hat.

Wir stellten MoCl_6 durch Reaktion von MoF_6 und BCl_3 her. Die Reaktion ist schnell bei Raumtemperatur, aber sehr langsam bei –78 °C. Bei –25 °C bilden sich schwarzglänzende hexagonale Plättchen. Die Struktur des MoCl_6 , bestimmt durch Röntgenmessung am Einkristall bei –140 °C, zeigt, dass es isostrukturell mit $\beta\text{-WCl}_6$ und UCl_6 ist (siehe Abbildung 2). Wie diese ist es aus streng oktaedrischen MoCl_6 -Molekülen aufgebaut. Die Struktur dieser drei Hexachloride kann am besten als hexagonal dichteste Kugelpackung (HCP) von Chloratomen mit den Metallatomen in einem Drittel der Oktaederlücken beschrieben werden. In dieser Tieftemperaturmodifikation gibt es immer eine 25%ige Fehlordnung der Molybdänatome im hexagonalen Chlorgitter. Zum Vergleich haben wir α - und $\beta\text{-WCl}_6$ erstmals einkristallstrukturanalytisch bestimmt, frühere Bestimmungen beruhen auf Pulvermessungen. Beide WCl_6 -Modifikationen haben keine Fehlordnung. MoCl_6 kristallisiert spontan während seiner Bildung, und wegen seiner Instabilität und Unlöslichkeit unter-

[*] Dr. F. Tamadon, Prof. Dr. K. Seppelt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: seppelt@zedat.fu-berlin.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (GRK 1582/1).

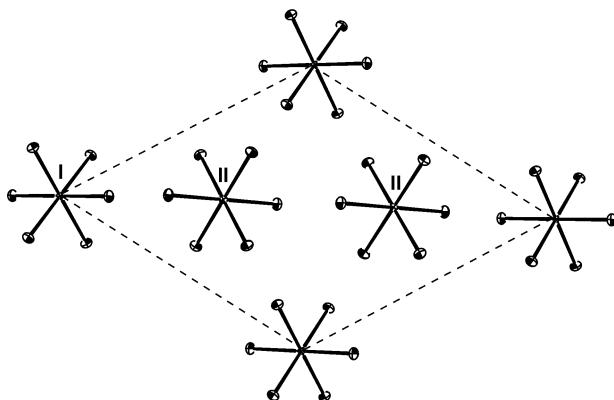


Abbildung 2. Ortep-Darstellung der Struktur des α -MoCl₆, Projektion entlang 001. Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

halb 0°C gibt es keine Möglichkeit der Umkristallisation bei höheren Temperaturen.

Beim Erwärmen eines Einkristalls von -140°C auf -10°C tritt eine Phasenumwandlung ein. Nach erneuter Abkühlung wird der Kristall wieder bei -140°C vermessen. Dabei bleibt die HCP-Struktur der Chloratome nahezu unverändert. In dieser β -MoCl₆-Struktur liegen die Molybdänatome nunmehr über zwei Positionen verteilt bei $z=0$ und $z=1/2$ im Verhältnis 1:1 vor, während im α -MoCl₆ eine 1:2-Verteilung bei $z=0$ und $z=1/2$ vorlag (oder genauer von 5:7, wenn man die 75%:25% Fehlordnung einrechnet). Die Umwandlung der α - in die β -Modifikation kann als eine Verschiebung der MoCl₆-Säulen entlang der z -Achse verstanden werden, bis vollständige Fehlordnung erreicht ist. Die β -Modifikation weist zudem sehr schwache und diffuse Reflexe auf, die in das Gitter integriert werden können, wenn a und b je um den Faktor 4 vergrößert werden. Diese Überstruktur konnte bislang nicht gelöst werden. Erst wenn dies gelingt, könnte es eine verlässliche Beschreibung der Umwandlung von α - in β -MoCl₆ geben.

DSC-Messungen an MoCl₆ zeigen eine Umwandlung bei 100°C, die in Vergleichsproben von MoCl₅ nicht auftritt. Aber oberhalb 100°C sind die DSC-Kurven von MoCl₆ und MoCl₅ identisch. Wir schließen daraus, dass MoCl₆ bei 100°C schnell zu MoCl₅ zerfällt. Bei Raumtemperatur gibt MoCl₆ innerhalb mehrerer Tage Cl₂ ab, und das verbleibende Produkt ist laut Elementaranalyse MoCl₅.

Rheniumhexachlorid

Das d¹-Molekül ReCl₆ sollte wie ReF₆^[11] eine Jahn-Teller-Verzerrung haben. Berechnete Strukturdaten (Tabelle 1) zeigen eine Abkehr von regelmäßiger Oktaedergeometrie zu einer tetragonalen Kompression, die aber so schwach ist, dass sie in der Einkristallstrukturanalyse nicht beobachtet werden sollte, und überhaupt dynamischer Natur sein würde. Genau das ist ja der Fall im ReF₆^[18]. Über die Herstellung von ReCl₆ gibt es widersprüchliche Angaben. Zunächst sollte es bei der Chlorierung von Rheniummetall bei 600°C erhalten worden sein^[12], was von anderen Arbeitsgruppen bezweifelt wurde^[13–16]. In jüngerer Zeit wurde berichtet, dass ReCl₆⁻

Tabelle 1: Gemessene^[19] und berechnete^[20] Bindungslängen von MoCl₆ und ReCl₆, verglichen mit WCl₆.

	M-Cl
α -MoCl ₆ , Kristallstruktur	230.4(9) Molekül 1 228.4(9), 231.8(9) Molekül 2
β -MoCl ₆ , Kristallstruktur	231.1(1)
MoCl ₆ , MP2-Rechnung	232.3
ReCl ₆ , Kristallstruktur	226.3(6)
ReCl ₆ , MP2-Rechnung	230.6(2x), 231.5(4x)
α -WCl ₆ , Kristallstruktur	227.5(3)
β -WCl ₆ , Kristallstruktur	228.5(1) Molekül 1 228.5(1), 228.6(1) Molekül 2
WCl ₆ , MP2-Rechnung	231.8

elektrochemisch offensichtlich zu ReCl₆ oxidiert werden kann^[17].

Die Fluor-Chlor-Austauschmethode, die wir zur Herstellung des MoCl₆ genutzt haben, wurde auch von anderen schon zur Herstellung von ReCl₆ versucht^[12,13,15], aber offensichtlich wurden nur verunreinigte Produkte erhalten. Wir ließen ReF₆ mit BCl₃ langsam bei -25°C reagieren und erhielten ReCl₆ in Form silbrig glänzender hexagonaler Kristalle. ReCl₆ ist isostрукturell mit α -WCl₆. Wie im Fall des MoCl₆ waren die ReCl₆-Kristalle immer verzwilligt. Die Struktur konnte aber problemlos gelöst werden, wenn die überlappenden Reflexe bei der Verfeinerung weggelassen wurden.

Die Kristallqualität des ReCl₆ kann, wie beim MoCl₆, wegen seiner Unlöslichkeit unterhalb 0°C und seiner thermischen Instabilität nicht durch Umkristallisieren verbessert werden. Wie zu erwarten, sind die ReCl₆-Moleküle innerhalb der Fehlergrenzen oktaedrisch aufgebaut. Die Bindungslängen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Wie auch MoCl₆, zerfällt ReCl₆ innerhalb mehrerer Tage unter Abgabe von Cl₂ zum Pentachlorid.

Experimentelles

VCl₅: Bortrichlorid (3 g, 25.6 mol) wurde in ein PFA-Röhrchen (PFA = Perfluorvinylether-Tetrafluorethen-Copolymer) bei -196°C kondensiert, und Spuren von Cl₂ und HCl wurden bei -78°C abgepumpt. VF₅ (300 mg, 2 mol) wurde bei -196°C dazukondensiert. Erwärmen auf -60°C ergab eine dunkelviolette Lösung, langsames Abkühlen auf -78°C ergab schwarze Kristalle, wobei viel VCl₅ in Lösung blieb. Kristallstrukturdaten: -140°C: $a=594.2(2)$, $b=644.6(2)$, $879.2(2)$ pm, $\alpha=108.94(1)$, $\beta=90.95(1)$, $\gamma=116.08(1)$, $V=279.0(2) \times 10^6$ pm³, $Z=2$, triklin, $P\bar{1}$, $R_1=0.0309$, $wR_2=0.0983$. ⁵¹V-NMR (VOCl₅): $\delta=984.6$ ppm (vgl. VF₅: $\delta=-802$ ppm).

MoCl₆, ReCl₆: BCl₃ (3 g, 25.6 mmol) und MoF₆ (300 mg, 1.43 mmol) oder ReF₆ (300 mg, 1 mmol) wurden wie oben für VCl₅ beschrieben zur Reaktion gebracht. Bei der Erwärmung auf -20°C färbte sich die Lösung in beiden Fällen dunkelrot. Innerhalb 2–3 Stunden bildeten sich hexagonale schwarze Kristalle von MoCl₆, die sich nach einigen Stunden in schwarze Nadeln wandelten. Die ReCl₆-Kristallisation brauchte 12–14 Stunden und ergab ebenfalls hexagonale schwarze Kristalle. α -MoCl₆: Kristallstrukturdaten -140°C: $a=1034.1(3)$, $c=554.0(2)$ pm, $V=513 \times 10^6$ pm³, $Z=3$, trigonal, P3m1, $R_1=0.0383$, $wR_2=0.1209$. β -MoCl₆: Kristallstrukturdaten -140°C: $a=596.4(1)$, $c=553.9(1)$ pm, $V=170.63 \times 10^6$ pm³, $Z=1$, hexagonal, P6₃/mcm, $R_1=0.0193$, $wR_2=0.0413$. Raman (fest): $\bar{\nu}=403$ (10, A_{1g}), 175 cm⁻¹ (4, T_{2g}). - ReCl₆: Kristallstrukturdaten $a=$

597.5 (2), $c = 1645.3(9)$ pm, $V = 508.7 \times 10^6$ pm³, rhomboedrisch, $R\bar{3}$, $R_1 = 0.0282$, $wR_2 = 0.0489$. Raman (fest): $\bar{\nu} = 404(10)$, 169(3) cm⁻¹.

Eingegangen am 18. September 2012,
veränderte Fassung am 19. Oktober 2012
Online veröffentlicht am 22. November 2012

Stichwörter: Molybdänhexachlorid · Rheniumhexachlorid · Vanadiumpentachlorid

- [1] X. Wang, L. Andrews, S. Riedel, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8523–8527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8371–8375.
- [2] A. Slawisch, A. Jannopoulos, *Naturwissenschaften* **1969**, *56*, 369; A. Slawisch, A. Jannopoulos, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *374*, 101–104; A. Slawisch, J. Maccordick, A. Jannopoulos, *J. Less-Common Met.* **1970**, *21*, 137–141.
- [3] I. M. Griffiths, D. Nicholls, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 713; H. E. Blayden, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 1147–1148.
- [4] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 410–411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 377–378; S. Haupt, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 729–734.
- [5] K. D. S. Münker, G. S. Smith, Q. Johnson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *B24*, 874–879.
- [6] A. Zalkin, D. E. Sands, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 615–619.
- [7] B. Bajan, H. G. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 818.
- [8] F. A. Cotton, C. E. Rice, *Acta Crystallogr. Sect. Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 2833–2834.
- [9] M. Mercer, *Chem. Commun.* **1967**, 119.
- [10] J. C. Taylor, P. W. Wilson, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1974**, *30*, 1216–1220.
- [11] B. Weinstock, H. H. Classen, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 262–268; G. R. Meredith, J. D. Webb, E. R. Bernstein, *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 995–1017; M. J. Molski, K. Seppelt, *Dalton Trans.* **2009**, 3379–3383.
- [12] R. Colton, *Nature* **1962**, *194*, 374–375.
- [13] J. H. Canterbury, T. A. O'Donnell, A. B. Vaugh, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 243–247.
- [14] J. H. Canterbury, A. B. Vaugh, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 395–399.
- [15] A. Guest, C. J. T. Lock, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 603.
- [16] J. Burgess, C. J. W. Fraser, I. Haigh, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 501–504.
- [17] S. A. MacGregor, K. H. Moock, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3284–3292.
- [18] T. Drews, J. Supel, A. Hagenbach, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3782–3788.
- [19] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-425143 (α -MoCl₆), -425144 (β -MoCl₆), -425145 (ReCl₆), -425146 (VCl₃), -425147 (α -WCl₆) und -425148 (β -WCl₆) angefordert werden.
- [20] Basissätze für die MP2-Rechnung: Mo: 8s7p6d[6s5p3d], Rumpfpotential für 28 Elektronen, Re: 8s7p6d[6s5p3d], Rumpfpotential für 60 Elektronen, Cl, V: 6-311+g(d,p).