

Darstellung und Raman-Spektrum von $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$

Preparation and Raman Spectrum
of $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$

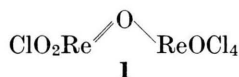
Kurt Dehnicke und Werner Liese
Fachbereich Chemie der Universität Marburg

Z. Naturforsch. **34b**, 111–112 (1979);
eingegangen am 4. Oktober 1978

Preparation, Raman,
Rheniumoxychloride Antimony Pentachloride,
Donor-Acceptor Complex

Rheniumoxychloride forms with antimony
pentachloride a donor-acceptor complex,
 $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$. According to the Raman spec-
trum the complex contains a Re–O–Sb bridge.

Vom Rheniumoxidchlorid, ReO_3Cl , war bisher angenommen worden, daß es ausschließlich Acceptor-eigenschaften besitzt, was sich in seinem Verhalten gegenüber verschiedenen Donormolekülen kundtut, mit denen es unter Aufweitung der Koordinationszahl des Rheniums von vier auf sechs Komplexe des Typs $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot 2\text{L}$ (L = Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid [1], 8-Oxychinolin [2]) sowie $[\text{ReO}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ bildet [3]. Eine kürzlich publizierte Kristallstrukturbestimmung des Komplexes $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{ReOCl}_4$ zeigte jedoch, daß hier die ReO_3Cl -Komponente offensichtlich Donoreigenschaften besitzt, da die Verbindung die Struktur **1** hat, in der eines der O-Atome des ReO_3Cl



die Brückenfunktion übernimmt [4].

Wir fanden, daß dies eine ganz ausgeprägte Eigenschaft des ReO_3Cl -Moleküls ist, da es mit zahlreichen Acceptor-molekülen, wie AlCl_3 , GaCl_3 , FeCl_3 u. a. definierte Komplexe zu bilden vermag, in denen stets ein O-Atom des ReO_3Cl die Donorfunktion besitzt. Wir berichten hier zunächst über das Reaktionsprodukt mit Antimonpentachlorid, bei dem wir die Verhältnisse mit Hilfe des Raman-Spektrums klären konnten.

Der Komplex entsteht durch Vereinigung der Reaktanden in äquimolaren Mengen:



$\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$ bildet gelbe, außerordentlich hygroskopische und gegen Reduktionsmittel empfindliche Kristalle, die im geschlossenen Rohr kongruent bei $35,5^\circ\text{C}$ schmelzen. Die Kristalle lassen sich im Hochvakuum bei Zimmertemperatur unzersetzt an

einen auf -30°C gekühlten Finger sublimieren. Wegen der Aggressivität des Komplexes konnten wir kein reproduzierbares IR-Spektrum registrieren. Dagegen ließ sich das Raman-Spektrum unter Verwendung eines schnell rotierenden Probenhalters zur Vermeidung des Schmelzens durch Einwirkung eines Laser-Strahls (5145 Å) erhalten. Die charakteristischen Streulinien des Komplexes $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$ (Tab. I) treten nur im festen Zustand auf; in der Schmelze beobachtet man die nur unwesentlich veränderten Raman-Banden der durch Umkehr der Bildungs-gleichung (1) entstandenen Dissoziationsprodukte ReO_3Cl [5] und SbCl_5 [6].

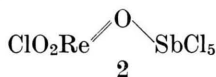
Tab. I. Raman-Spektrum von $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$.

cm^{-1}	Int. ^a	Zuordnung (Rasse)
1008	st	$\nu_s \text{ReO}_2 (\text{A}')$
979	s	$\nu_{as} \text{ReO}_2 (\text{A}')$
890	m	$\nu \text{ReO} (\text{A}')$
449	s–m	$\delta \text{ReO}_2 (\text{A}')$
439	Sch	$\omega \text{ReO}_2 (\text{A}')$
372	st	$\nu_{as} \text{SbCl}_4 (\text{E})$
353	m–st	$\nu \text{SbCl} (\text{A}_1)$
331	sst	$\nu_s \text{SbCl}_4 (\text{A}_1), \nu_s \text{SbCl}_2 (\text{B}_1)$
294	st	$\nu \text{ReCl} (\text{A}')$
220	s–m	νSbO
201	m	$\delta \text{ClReO} (\text{A}')$
181	st	δSbCl
165	s	
140	st	
90	s	

^a sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach,
Sch = Schulter.

Im Raman-Spektrum des Komplexes (Tab. I) treten insgesamt 15 Streulinien auf. Dieser Befund läßt eine denkbare ionische Struktur $\text{ReO}_3^+ \text{SbCl}_6^-$ ausschließen, da für das Kation (Symmetrie D_{3h}) drei Raman-Banden, für das Anion (Symmetrie O_h) ebenfalls nur drei ramanaktive Banden zu erwarten sind. Eine ebenfalls mögliche Donorfunktion des Cl-Atoms des ReO_3Cl ließe eine kurzwellige Verschiebung der ReO_3 -Valenzschwingungen erwarten, während eine der ReO -Valenzschwingungen gegenüber ReO_3Cl auffällig langwellig verschoben ist.

Dagegen ist das Spektrum vereinbar mit einer Molekülstruktur, bei der eines der O-Atome des ReO_3Cl als Donoratom fungiert:



Die Punktsymmetrie von **2** beträgt höchstens C_s , bei entsprechender Verdrillung der beiden Komponenten nur C_1 . In beiden Fällen erfordert dies 27 ramanaktive Grundschiwingungen gegenüber 15 beobachteten (Tab. I, Abb. 1). Wegen der verhältnismäßig lockeren Bindungsbeziehung $\text{O} \cdots \text{Sb}$ des Komplexes **2** erscheint es gerechtfertigt, das Problem nach lokalen Symmetrien der beiden Komponenten $-\text{OReO}_2\text{Cl}$ (C_s) bzw. ClSbCl_4 (C_{4v}) zu be-

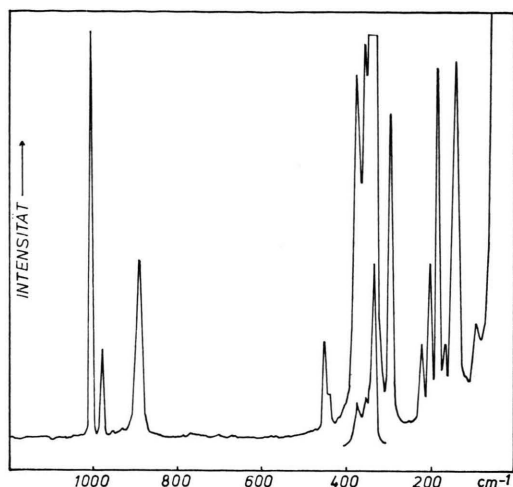


Abb. 1. Raman-Spektrum von $\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$.

handeln. Diese Näherung läßt im Raman-Spektrum 18 Grundschrwingungen zuzüglich einer Sb-O-Valenzschwingung, die allerdings sehr langwellig auftreten sollte, erwarten. Dies ist eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Im ReO-Valenzschwingungsbereich werden drei Banden beobachtet, von denen eine mit 890 cm^{-1} gegenüber dem Spektrum des ReO_3Cl ($1001, 961\text{ cm}^{-1}$ [5]) merklich langwellig verschoben ist. Bei ihr dürfte es sich daher um die ReO-Valenzschwingung der ReO-Donorgruppe handeln. Die beiden übrigen ReO_2 -Valenzschwingungen erfahren eine geringe kurzweilige Verschiebung. Somit beobachtet man Verhältnisse, wie sie auch bei den

Solvaten des POCl_3 gefunden werden [7]. Im Bereich der SbCl-Valenzschwingungen werden drei statt der erwarteten vier Banden registriert, so daß eine zufällige Entartung vorliegen dürfte. Für die Zuordnung zu $\nu\text{Sb-O}$ kommt die Bande bei 220 cm^{-1} in Betracht; im Raman-Spektrum von $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ wird $\nu\text{Sn-O}$ bei 145 cm^{-1} zugeordnet [8]. Eine weitere Stütze für die Struktur 2 ergibt sich aus der gegenüber ReO_3Cl nahezu unveränderten Lage von $\nu\text{Re-Cl}$ (294 cm^{-1} [Tab. I], 298 cm^{-1} [9]).

Das treibende Moment für die unerwartete Donorwirkung des ReO_3Cl -Moleküls mittels eines O-Atoms dürfte in der Tendenz liegen, auf diese Weise das Rheniumatom von einem hohen ($d_\pi\text{-p}_\pi$)-Bindungsüberschuß zu entlasten.

Experimenteller Teil

Das Experiment wird unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. ReO_3Cl erhielten wir aus ReCl_5 und Cl_2O [9]. Unter Vakuumbedingungen kondensiert man auf vorgelegtes ReO_3Cl die äquimolare Menge SbCl_5 auf, wobei sich gelbe Kristalle bilden, die bei 10^{-4} Torr an einen auf -30°C gekühlten Finger sublimiert werden. Die Schliffrichtungen müssen mit Kel-F-Fett (Firma Roth) geschmiert werden. Zum Aufbewahren des Komplexes schmilzt man in Glasampullen ein.

$\text{ReO}_3\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$

Gef.	Re 32,54	Sb 21,68	Cl 36,57,
Ber.	Re 32,74	Sb 21,41	Cl 37,41.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit in dankenswerter Weise.

- [1] H.-A. Lehmann u. C. Ringel, Z. Anorg. Allg. Chem. **366**, 73 (1969).
- [2] U. Gerlach u. C. Ringel, Z. Anorg. Allg. Chem. **442**, 144 (1978).
- [3] U. Gerlach u. C. Ringel, Z. Anorg. Allg. Chem. **408**, 180 (1974).
- [4] A. J. Edwards, J. Chem. Soc. Dalton **1976**, 2419.
- [5] F. A. Miller u. G. L. Carlson, Spectrochim. Acta **16**, 1148 (1960).

- [6] G. L. Carlson, Spectrochim. Acta **19**, 1291 (1963).
- [7] E. W. Wartenberg u. J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. **329**, 269 (1964).
- [8] H. A. Brune u. W. Zeil, Z. Phys. Chem. N. F. **32**, 384 (1962).
- [9] K. Dehnicke u. W. Liese, Chem. Ber. **110**, 3959 (1977).