

Neue Synthesen für ReNCl₃New Syntheses of ReNCl₃

Werner Liese und Kurt Dehnicke

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

Z. Naturforsch. **33b**, 1061–1062 (1978);
eingegangen am 12. Juli 1978

Preparation, Rhenium(VI) nitridechloride

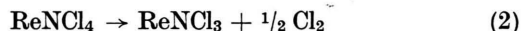
ReNCl₃ is prepared by the reactions of ReCl₅ with NCl₃ and Cl₃VNCl, respectively.

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung von ReNCl₃, das wir durch Einwirkung von Chlorazid auf Rheniumpentachlorid und anschließender Thermolyse des explosiven ReCl₄N₃ unter siedendem Tetrachlorkohlenstoff erhielten [1]. Da sich andererseits ReNCl₄ aus ReCl₅ und NCl₃ unter sehr schonenden Bedingungen bildet [2] und ReNCl₄ durch Thermolyse leicht in ReNCl₃ umgewandelt werden kann, lag es nahe, unter Variation der Versuchsbedingungen ReNCl₃ durch Reaktion von ReCl₅ mit NCl₃ direkt herzustellen. Tatsächlich verläuft die Reaktion (1) bei Verwendung von überschüssigem Stickstofftrichlorid nahezu quantitativ, wenn man die stark exotherme Umsetzung ohne Kühlung ausführt und gegen Ende noch einige Zeit



am Rückfluß erhitzt. Man isoliert das schwarze, röntgenamorphe ReNCl₃ durch Filtration unter trockenem Schutzgas und Trocknen im Vakuum.

Zur Darstellung von kristallinem ReNCl₃ eignet sich die langsame Thermolyse von ReNCl₄ [2] im Chlorstrom bei 180 °C:

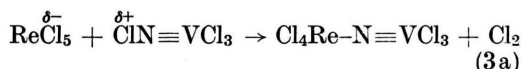


Den Verlauf der Reaktion (2) erkennt man an der Schwärzung der dunkelbraunen, metallisch glänzenden ReNCl₄-Kristallnadeln, deren makroskopische Gestalt sich während der Thermolyse nicht ändert. Bei zu hoher Strömungsgeschwindigkeit des Chlorstroms treten Verluste durch Sublimation von ReNCl₄ auf. Die Reaktionen (1) und (2) sind für die Darstellung größerer Mengen von ReNCl₃ am besten geeignet.

Dagegen verdient die Reaktion (3) eher vom mechanistischen Ablauf Interesse, da es sich bei ihr um eine Nitridübertragung von einem Übergangselement der 3d-Reihe auf eines der 5d-Reihe handelt. Die Bruttoreaktion (3) verläuft mit etwa 50-proz. Ausbeute, wenn man Rheniumpentachlorid mit der molaren Menge Cl₃VNCl [3] in mit Chlor gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff rührt:



Erfahrungen über Reaktionen zahlreicher N-Cl-Verbindungen mit Metallchloriden [5] lassen den Schluß auf eine primär erfolgende Substitution zu:



Die kristallographisch nachgewiesene lineare Cl-N≡V-Gruppe [4] bietet hierfür die ideale Geometrie.

Durch die Bildung der Re-N≡V-Brücke gelangt der Nitridstickstoff in den stärker ausgedehnten d-Orbitalbereich des Rheniums, so daß es zum Umklappen von der V≡N- zur Re≡N-Dreifachbindung kommen kann:



Durch Cl[⊖]-Wanderung im Sinne einer 1.3-Verschiebung kann sich dann die leicht flüchtige Abgangsgruppe VCl₄ bilden.

Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden unter sorgfältig gereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden entsprechend vorbehandelt; Tetrachlorkohlenstoff wurde nach Behandlung mit konz. Schwefelsäure über P₄O₁₀ destilliert. Stickstofftrichlorid erhielten wir aus wäßriger Ammoniumcarbonatlösung [7] bei Anwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff und Trocknen der CCl₄/NCl₃-Lösung über P₄O₁₀.

Darstellung von ReNCl₃ nach (1)

0,9 g frischsublimiertes Rheniumpentachlorid werden in einem 50-ml-Glaskölbchen ohne Kühlung mit 40 ml einer 8–9-proz. NCl₃/CCl₄-Lösung versetzt. Unter Chlorgasentwicklung erwärmt sich der Ansatz dabei auf ~50 °C. Man rührt eine h und erwärmt gegen Ende noch eine weitere h zum Rückfluß. Man filtriert, wäscht mit CCl₄ und trocknet i. Vak. Ausbeute 0,53 g röntgenamorphes ReNCl₃, entsprechend 70% Ausbeute, bezogen auf ReCl₅.

ReNCl₃

Gef.	Re 57,60	N 3,22	Cl 34,80,
Ber.	Re 60,73	N 4,56	Cl 34,69.

Darstellung von ReNCl₃ nach (2)

Etwa 1 g ReNCl₄ [2] werden in einem mit Einleitungsrohr versehenen Sublimationskolben eingebracht und im sehr langsamen Chlorstrom 3 h bei 180 °C zersetzt. Die Ausbeute an kristallinem ReNCl₃ ist praktisch quantitativ.

ReNCl₃

Gef.	Re 60,30	N 4,56	Cl 35,39,
Ber.	Re 60,73	N 4,56	Cl 34,69.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg.

Darstellung von ReNCl_3 nach (3)

1,61 g Rheniumpentachlorid werden mit der äquimolaren Menge VNCl_4 (0,93 g) [6], beide frisch sublimiert, in ein 50-ml-Glaskölbchen gegeben, in dem sich 10 ml mit Chlor gesättigtes Tetrachlorkohlenstoff befindet. Die Suspension wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt und am Ende 4 h am Rückfluß erwärmt. Man filtriert, wäscht mit CCl_4 , trocknet i. Vak. und beseitigt unumgesetzte Edukte durch langsames Erhitzen i. Vak. auf schließlich

200 °C. Ausbeute an ReNCl_3 0,64 g, entsprechend 47% Ausbeute, bezogen auf ReCl_5 .

 ReNCl_3

Gef.	Re 62,60	N 3,43	Cl 34,67,
Ber.	Re 60,73	N 4,56	Cl 34,69.

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

-
- [1] K. Dehnicke, W. Liese u. P. Köhler, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1487 (1977).
[2] Erscheint demnächst in *Z. Naturforsch.*
[3] J. Strähle u. K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **338**, 287 (1965).
[4] J. Strähle u. H. Bärmighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 325 (1968).
[5] K. Dehnicke, *Chimia* **27**, 309 (1973).
[6] V. Fernandez u. K. Dehnicke, *Naturwissenschaften* **62**, 181 (1975).
[7] L. Bayersdorfer, U. Engelhardt, J. Fischer, K. Höhne u. J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **366**, 169 (1969).