

# Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur von Rhenium(VII)-Nitridchlorid, $\text{ReNCl}_4$

Preparation, Properties and Crystal Structure of Rhenium(VII) Nitride Chloride,  $\text{ReNCl}_4$

Werner Liese und Kurt Dehnicke\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Lahnberge, D-3550 Marburg

und

Ingeborg Walker und Joachim Strähle

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **34b**, 693–696 (1979); eingegangen am 27. Februar 1979

Rhenium(VII) Nitride Chloride, Preparation, IR, Magnetic Moment, Crystal Structure

Rhenium(VII) nitride chloride,  $\text{ReNCl}_4$ , is prepared by the reaction of  $\text{ReCl}_5$  with nitrogen trichloride. It forms metallic glazing, hygroscopic needles with an effective magnetic moment of 0.23 B.M. In the mass spectrum only the molecular ion  $\text{ReNCl}_4^+$  is present, followed by  $\text{ReNCl}_3^+$ . The crystal structure was determined by X-ray diffraction methods (space group  $\text{I}2$ , 265 independent reflexions,  $R = 0.071$ ). The structure consists of  $\text{ReNCl}_4$  units, which are linked by strongly alternated  $\text{Re}\equiv\text{N}-\text{Re}$  chains with different bond lengths of  $r \text{ Re}\equiv\text{N} = 158 \text{ pm}$  and  $r \text{ Re}-\text{N} = 248 \text{ pm}$ . The structure is very similar to that of  $\text{WOCl}_4$ .

## 1. Einleitung

Nitridchloride des Rheniums waren bisher nur in komplexer Form vom Rhenium(V) bekannt [1]. Beispiele hierfür sind  $\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  [2–4] und  $\text{ReNCl}_2(\text{PEt}_3\text{Ph})_3$  [2, 4, 5] mit fünf- bzw. sechsfach koordiniertem Rhenium. Über die Existenz zweier Nitridochlorokomplexe des Rhenium(VI),  $\text{AsPh}_4[\text{ReNCl}_4]$  und  $\text{Cs}_2[\text{ReNCl}_5]$  gibt es in der Literatur nur einen kurzen Hinweis [6]. Nachdem uns kürzlich die Synthese eines Nitridchlorids des sechswertigen Rheniums,  $\text{ReNCl}_3$ , durch Zersetzung des explosiven  $\text{ReCl}_4\text{N}_3$  gelang [7], berichten wir in der vorliegenden Arbeit über das erste Nitridchlorid des siebenwertigen Rheniums,  $\text{ReNCl}_4$ . Die Nitridchloride des Rheniums verdienen Interesse, weil in ihnen Rhenium-Stickstoff-Dreifachbindungen vorliegen, wie sie auch in den Nitridchloriden des Typs  $\text{MNCl}_3$  von Molybdän und Wolfram angetroffen werden [8, 9].

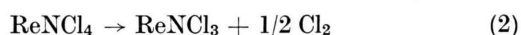
## 2. Darstellung und Eigenschaften von $\text{ReNCl}_4$

Das Nitridchlorid entsteht in 60-proz. Ausbeute bei der Einwirkung einer  $\text{NCl}_3/\text{CCl}_4$ -Lösung auf festes Rheniumpentachlorid bei  $0^\circ\text{C}$ :



\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Man isoliert  $\text{ReNCl}_4$  nach dem Abziehen des Lösungsmittels durch Vakuumsublimation bei  $150^\circ\text{C}$  in Form broncefarbener metallisch glänzender Nadeln. Das Nitridchlorid ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich im geschlossenen Rohr bei  $170^\circ\text{C}$  irreversibel unter Chlorabspaltung und Bildung von  $\text{ReNCl}_3$  [10]:



Reaktion (2) findet sehr langsam bereits bei Zimmertemperatur statt; im Kühlschrank kann man  $\text{ReNCl}_4$  unter Chloratmosphäre jedoch längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren.

Im Massenspektrum wird unter Elektronenstoßionisation (70 eV) der Molekülionenpeak  $\text{ReNCl}_4^+$  ( $m/e = 343$ ) mit nur sehr geringer Intensität beobachtet; intensivster Peak ist der des Fragments  $\text{ReNCl}_3^+$ . Mittels der Feldionisation läßt sich der Molekülionenpeak jedoch als stärkstes Signal feststellen.

Die magnetische Messung ergab eine Molsuszeptibilität von  $\chi_{\text{mol}} = 2,33 \cdot 10^{-5} \text{ e.m.u.}$ , entsprechend einem effektiven magnetischen Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 0,23 \text{ B.M.}$  für 293 K. Magnetische Momente dieser Größenordnung sind typisch für Verbindungen des Rhenium(VII) [1].

Im Infrarotspektrum beobachtet man im Bereich von Übergangsmetall-Stickstoff-Dreifachbindungen drei intensive Absorptionen: Ein Dublett bei  $1011/995 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine weitere starke Bande

bei  $944\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Befund läßt darauf schließen, daß  $\text{ReNCl}_4$  im festen Zustand nicht monomer vorliegt, sondern über alternierend lange  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Brücken assoziiert ist. Ähnliche Strukturprinzipien konnten wir bei Nitridchloriden von Molybdän,

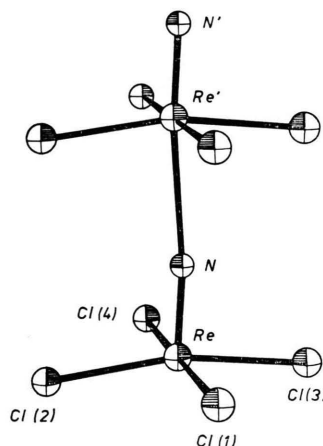
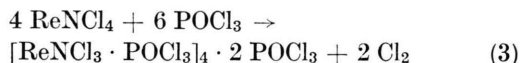


Abb. 1. Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{ReNCl}_4$  in Blickrichtung  $[010]$ .

Wolfram und Rhenium bereits mehrfach beobachtet. Beispiele sind  $[\text{MoNCl}_3]_4$  [9],  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4$  [11],  $[\text{WNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2\text{POCl}_3$  [12] und  $[\text{ReNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2\text{POCl}_3$  [13]. Im Gebiet der Rhenium-Chlor-Valenzschwingungen finden wir für  $\text{ReNCl}_4$  Bandenmaxima bei  $392$ ,  $382$ ,  $358$  und  $350\text{ cm}^{-1}$ , was einer niedrigen lokalen Symmetrie am Re-Atom entspricht und mit einer assoziierten Form in Einklang steht.

Die Assoziationstendenz des  $\text{ReNCl}_4$  steht im Gegensatz zu dem monomeren Molekülcharakter des  $\text{ReOCl}_4$ , das bereits bei  $32\text{ }^\circ\text{C}$  schmilzt und einen wesentlich höheren Dampfdruck besitzt [14]. Das zu  $\text{ReNCl}_4$  isoelektronische  $\text{WOCl}_4$  bildet dagegen über alternierend lange  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ -Brücken eine Kolumnarstruktur aus [15].

Die Chemie des  $\text{ReNCl}_4$  ist durch eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung des sechswertigen Zustands gekennzeichnet. Die Reduktion des Rhenium(VII) wird bereits durch Lewis-Basen induziert, die  $\text{ReNCl}_4$  vermutlich in *trans*-Position zur  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Bindung angreifen. So reagiert überschüssiges  $\text{POCl}_3$  bereits bei Zimmertemperatur unter Chlorabspaltung und Bildung des tetrameren  $[\text{ReNCl}_3 \cdot \text{POCl}_3]_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ , über dessen Struktur demnächst berichtet wird:



Auch Chloridionen, angeboten als Tetraphenylarsonium- oder Tetramethylammoniumsalze, reagieren in Dichlormethanlösung glatt und vollständig unter Reduktion des Rhenium(VII) [16]:



Völlig ohne störende Nebenreaktionen läßt sich das bisher nicht näher beschriebene  $[\text{ReNCl}_4]^-$ -Ion durch Umsetzung von  $\text{ReNCl}_4$  mit Azidionen darstellen:



### 3. Die Kristallstruktur des $\text{ReNCl}_4$

$\text{ReNCl}_4$  ist isoelektronisch mit dem schon lange bekannten  $\text{WOCl}_4$ . Demgemäß sind auch die Strukturen von  $\text{ReNCl}_4$  und  $\text{WOCl}_4$  eng verwandt. Diese Verwandtschaft geht bereits aus einer Betrachtung der Gitterkonstanten (Tab. I) hervor.

Tab. I. Kristalldaten der isoelektronischen Verbindungen  $\text{ReNCl}_4$  und  $\text{WOCl}_4$  [15].

	$\text{ReNCl}_4$	$\text{WOCl}_4$
Raumgruppe	I 1	I 4
<i>a</i>	827,8(4) pm	848 pm
<i>b</i>	828,1(4) pm	848 pm
<i>c</i>	405,7(2) pm	399 pm
$\alpha$	90,09°	90,0
$\beta$	90,17°	90,0
$\gamma$	89,88°	90,0
<i>Z</i>	2	2

$\text{ReNCl}_4$  kristallisiert triklin mit 2 Formeleinheiten in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe I 1. Sie wurde abweichend von den üblichen Konventionen inzentriert aufgestellt, um die Verwandtschaft zu  $\text{WOCl}_4$  besser verdeutlichen zu können. Die Raumgruppe I 1 ist zellengleiche, maximale Untergruppe der Raumgruppe I 4, in der  $\text{WOCl}_4$  kristallisiert [15]. Die Tatsache, daß  $\text{ReNCl}_4$  triklin kristallisiert und demgemäß mit  $\text{WOCl}_4$  nicht isotyp ist, ergab sich eindeutig aus einer sorgfältigen Analyse der Reflexintensitäten.

Zur Strukturbestimmung wurde ein  $\text{ReNCl}_4$ -Einkristall unter Schutzgas in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer (Enraf Nonius) bei monochromatischer  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung mit  $\omega/\theta$ -scan vermessen. Im Beugungswinkelbereich von  $\theta = 3$  bis  $21^\circ$  wurden alle Reflexe des reziproken Gitters erfaßt. Nach der Mittelung über die Friedel-Paare verblieben 265 symmetrieunabhängige Reflexe.

Das Strukturmodell ergab sich aus einer Patterson-Synthese. Es wurde mit anisotropen Temperaturparametern für das Re-Atom bis zu einem Gütefaktor von  $R = 0,071$  verfeinert. In Tab. II sind die Ortskoordinaten der Atome des  $\text{ReNCl}_4$  den entsprechenden Werten von  $\text{WOCl}_4$  gegenübergestellt.

Die  $\text{ReNCl}_4$ -Moleküle sind in der Kristallstruktur über nahezu lineare und stark asymmetrische  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Re-Brücken zu unendlichen Ketten längs [001] verknüpft. Daraus resultiert die Koordinationszahl 6 für die Re-Atome in Form verzerrter Oktaeder. Ähnliche Ketten liegen im  $\text{WOCl}_4$  vor [15]. Die W-O-W-Brücken sind jedoch nicht so stark asymmetrisch und aufgrund der speziellen Lage der W- und O-Atome auf der vierzähligen Achse streng linear.

In der  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Re-Brücke entspricht der kurze  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Abstand von 158 pm (Tab. III) einer Dreifachbindung, während der lange Abstand mit 248 pm deutlich größer ist als der Erwartungswert für eine kovalente Einfachbindung (202 pm nach Pauling [17]).

Daß hier nur eine schwache Re-N-Bindung möglich ist, ergibt sich aus der sterischen Wirkung der  $\text{Re}\equiv\text{N}$ - $\pi$ -Bindung. Die an das Rhenium gebundenen Cl-Atome werden aufgrund des kurzen  $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Abstandes vom Nitridoliganden abgestoßen und auf die gegenüberliegende Seite des Rheniums verschoben, so daß sich das Re-Atom etwa 26 pm über der Ebene der vier Cl-Atome befindet (Abb. 1).

Die sechste Koordinationsstelle des Rheniums in *trans*-Position zur  $\pi$ -Bindung kann daher nur von einem weiter entfernten, schwach gebundenen Atom besetzt werden. Im Einklang mit dieser Inter-

Tab. III. Abstände und Winkel im  $\text{ReNCl}_4$ . Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm			
Re-N	158(4)		
Re-N'	248(4)		
Re-Cl(1)	232(2)		
Re-Cl(2)	224(2)		
Re-Cl(3)	227(2)		
Re-Cl(4)	224(2)		
Winkel in Grad			
Re-N -Re'	174(2)	Cl(1)-Re-Cl(2)	89,7(8)
N -Re-Cl(1)	95(2)	Cl(1)-Re-Cl(3)	86,7(8)
N -Re-Cl(2)	100(2)	Cl(2)-Re-Cl(4)	90,3(8)
N -Re-Cl(3)	93(2)	Cl(3)-Re-Cl(4)	90,4(8)
N -Re-Cl(4)	98(2)		

pretation sind die mittleren N-Cl- und Cl-Cl-Abstände ( $\text{N-Cl} = 290$  pm,  $\text{Cl-Cl} = 318$  pm) längs der Kanten des Re-Koordinationspolyeders sehr kurz.

Im  $\text{WOCl}_4$  ist die W-O-W-Brückenbindung mit W-O-Abständen von 180 und 220 pm nicht so stark asymmetrisch, da die W-O- $\pi$ -Bindung naturgemäß einen etwas geringeren Bindungsgrad aufweist. Die W-O-W- und die Re-N-Re-Abstände sind jedoch innerhalb der Standardabweichung gleich (400 bzw. 406 pm).

Lineare, asymmetrische Stickstoffbrücken zwischen Metallatomen werden auch in den bereits erwähnten tetrameren Nitridokomplexen gefunden. Durch die Ausbildung von Metall-Stickstoff-Achtringen wird jedoch die Besetzung der sterisch ungünstigen, sechsten Koordinationsstelle durch den Nitridoliganden vermieden. Der sechste Ligand ist hier ein Chloratom des nächsten Tetrameren ( $[\text{MoNCl}_3]_4$ ) bzw. in den übrigen Beispielen das Sauerstoffatom des Solvatmoleküls  $\text{POCl}_3$ . Die

Tab. II. Ortskoordinaten und isotrope Temperaturparameter der Atome im  $\text{ReNCl}_4$  (Verbindung I) und Vergleich mit den entsprechenden Werten im  $\text{WOCl}_4$  (Verbindung II) [15]. Standardabweichungen in Klammern.

Verbindung	Atom	x	y	z	B [ $\text{pm}^2 \cdot 10^4$ ]
I	Re	0	0	0	2,9(2)
II	W	0	0	0	
I	N	0,013(7)	0,003(7)	-0,389(11)	0,4(1,0)
II	O	0	0	-0,455	
I	Cl(1)	0,075(3)	0,268(3)	0,070(6)	2,3(5)
II	Cl(1)	0,0669	0,2584	0,0789	
I	Cl(2)	-0,259(3)	0,071(3)	0,062(6)	2,0(5)
II	Cl(1')	-0,2584	0,0669	0,0789	
I	Cl(3)	0,266(3)	-0,062(3)	0,061(6)	2,1(5)
II	Cl(1'')	0,2584	-0,0669	0,0789	
I	Cl(4)	-0,066(3)	-0,260(3)	0,060(6)	1,8(5)
II	Cl(1''')	-0,0669	-0,2584	0,0789	

Metall-N-Metallbrücke ist in diesen Fällen etwa 25 pm kürzer, was sich insbesondere in einer Verkürzung des langen M-N-Abstandes um ~23 pm äußert.

Der mittlere Re-Cl-Abstand im  $\text{ReNCl}_4$  (Tab. III) entspricht mit 227 pm genau dem berechneten Wert für eine kovalente Re-Cl-Einfachbindung (227 pm nach Pauling [17]).

#### 4. Experimenteller Teil

Die Experimente müssen unter sorgfältig gereinigtem Stickstoff ausgeführt werden. Die verwendeten Glasgeräte wurden entsprechend vorbehandelt; Lösungsmittel ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ) wurden über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  destilliert. Für die IR-Spektren stand ein Perkin-Elmer-Gerät, Typ 577 zur Verfügung; CsBr-Scheiben, Nujol-Verreibungen. Stickstofftrichlorid erhielten wir aus wässriger Ammoniumcarbonatlösung [18] bei Anwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff und Trocknen der  $\text{CCl}_4/\text{NCl}_3$ -Lösung über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

#### $\text{ReNCl}_4$

Etwa 4 g frisch sublimiertes Rheniumpentachlorid werden innerhalb einer Stunde und Rühren

bei 0 °C mit 50 ml einer frisch bereiteten, etwa 10-proz.  $\text{NCl}_3/\text{CCl}_4$ -Lösung versetzt. Man entfernt die Kühlung nach Zugabe der gesamten Menge  $\text{NCl}_3$  und rührt den Ansatz noch etwa 3 h. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel durch Evakuieren und sublimiert den Rückstand möglichst rasch, indem man das Glaskölbchen mit dem Material in ein auf 150 °C vorgeheiztes Ölbad eintaucht. Den Kühlfinger kühlt man mit Methanol/Trockeneis auf -25 °C. Nach 2 h erhält man 2,29 g  $\text{ReNCl}_4$ , entsprechend 61% Ausbeute, bez. auf  $\text{ReCl}_5$ . Der schwarze, röntgenamorphe Sublimationsrückstand ist  $\text{ReNCl}_3$ . Zur Züchtung von Einkristallen sublimiert man  $\text{ReNCl}_4$  in einer geschlossenen Vakuumampulle bei langsam ansteigender Temperatur zwischen 100 und 110 °C.

#### $\text{ReNCl}_4$

Gef.	Re 55,90	N 3,84	Cl 42,02,
Ber.	Re 54,44	N 4,09	Cl 41,46.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung. Herr Dr. W. Schwarz hat uns in dankenswerter Weise bei der Intensitätsmessung unterstützt.

- 
- [1] Übersichtsartikel: W. P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.* **8**, 369 (1972); G. Rouschias, *Chem. Rev.* **74**, 531 (1974).
- [2] J. Chatt, J. D. Garforth, N. P. Johnson u. G. A. Rowe, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1012.
- [3] R. J. Doedens u. J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **6**, 204 (1967).
- [4] J. Chatt, C. D. Falk, G. J. Leigh u. R. J. Paske, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2288.
- [5] P. W. R. Corfield, R. J. Doedens u. J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **6**, 197 (1967).
- [6] N. P. Johnson, zitiert bei W. P. Griffith, *Lit.* **1**.
- [7] K. Dehnicke, W. Liese u. P. Köhler, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1487 (1977).
- [8] K. Dehnicke u. J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **339**, 171 (1965).
- [9] J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **375**, 238 (1970).
- [10] W. Liese u. K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1061 (1978).
- [11] J. Strähle, U. Weiher u. K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1347 (1978).
- [12] W. Musterle, Zulassungsarbeit, Tübingen 1979.
- [13] I. Walker, Dissertation, Tübingen 1979.
- [14] A. Guest u. C. J. L. Lock, *Can. J. Chem.* **49**, 603 (1971).
- [15] H. Hess u. H. Hartung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **344**, 157 (1966).
- [16] J. L. Atwood, W. Liese u. K. Dehnicke, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [17] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, New York 1960.
- [18] L. Bayersdorfer, U. Engelhardt, J. Fischer, K. Höhne u. J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **366**, 169 (1969).