

## Eine neue Synthese von $\text{ReO}_3\text{Cl}$

Kurt Dehnicke\* und Werner Liese

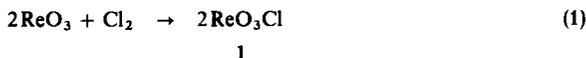
Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn,  
Lahnberge, D-3550 Marburg/L.

Eingegangen am 17. Mai 1977

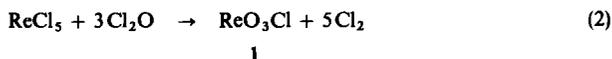
### A New Synthesis of $\text{ReO}_3\text{Cl}$

$\text{ReO}_3\text{Cl}$  is prepared by the reaction of rheniumpentachloride with dichloromonoxyde.

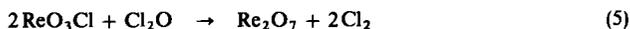
Die bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Rhenium(VII)-chlorid-trioxyd (1) sind umständlich und ergeben nur geringe bis mäßige Ausbeuten. Sie beruhen einerseits auf der Komproportionierung von Rheniumheptoxyd mit Rheniumpentachlorid, wobei als Nebenprodukt u. a.  $\text{ReOCl}_4$  entsteht<sup>1,2)</sup>. Andererseits ist  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  aus Rheniumtrioxyd und Chlor bei 160°C zugänglich<sup>3)</sup>, jedoch ist die Darstellung von Rheniumtrioxyd durch Reduktion von Rheniumheptoxyd mit Dioxan oder Kohlenmonoxyd<sup>4)</sup> zeitraubend.



Wir fanden, daß sich  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  bequem in vollständiger Umsetzung und 90% Ausbeute aus Rheniumpentachlorid mit Dichlormonoxyd gewinnen läßt (Rk. 2). Der Vorteil dieser Reaktion liegt neben einem schonenden Ablauf bei Raumtemperatur vor allem darin, daß man das bei der Chlorierung von Rheniummetall entstehende  $\text{ReCl}_5$ -Rohprodukt einsetzen kann; denn auch die bei dieser Reaktion entstehenden niederen Rheniumchloride und Rhenium(VI)-tetrachlorid-oxidoxyd (2) reagieren mit Dichlormonoxyd zu 1 (Rk. 3 und 4).



2



Die Vollständigkeit der gleichzeitig ablaufenden Reaktionen (2)–(4) läßt sich in einer Tetrachlorkohlenstoff-Aufschlammung der Startsubstanzen  $\text{ReCl}_5$ ,  $\text{ReCl}_3$  und  $\text{ReOCl}_4$  an dem völlig gelösten  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  erkennen, das am Ende der Umsetzung eine gelbe Lösung bildet. Überschüssiges Dichlormonoxyd reagiert gemäß (5) mit 1 schließlich unter Bildung von Dirheniumheptoxyd.

<sup>1)</sup> A. Brukl und K. Ziegler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 65, 916 (1932).

<sup>2)</sup> Das bei<sup>1)</sup> als  $\text{ReCl}_4$  angegebene Rheniumchlorid wurde später als ein Gemisch aus  $\text{ReCl}_3$  und  $\text{ReCl}_5$  charakterisiert<sup>3)</sup>.

<sup>3)</sup> C. J. Wolf, A. F. Clifford und W. H. Johnston, J. Am. Chem. Soc. 79, 4257 (1957).

<sup>4)</sup> Inorg. Synthesis, Vol. VIII, S. 186, McGraw-Hill Book Co., New York 1950.

Die Synthese von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  (1) läßt sich vorteilhaft auch ohne Lösungsmittel ausführen, da während der Umsetzung mit Dichlormonoxid gebildetes flüssiges 1 als Lösungsmittel fungieren kann. Hierdurch vermeidet man Verluste, die beim fraktionierenden Abdestillieren des Lösungsmittels entstehen.

Das treibende Moment des glatten Verlaufs der Reaktionen (2)–(4) ist in dem Redoxausgleich der verschiedenen polarisierten Cl-Liganden von  $\text{Cl}_2\text{O}$  ( $\delta+$ ) und den Rheniumchloriden ( $\delta-$ ) zu suchen, was auch in anderen Fällen zu Oxidchloridsynthesen Anwendung findet<sup>5)</sup>.

Wir haben das nach (2)–(4) präparierte  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  durch Schmelzpunkt, Siedepunkt und durch Aufnahme des Raman-Spektrums charakterisiert (Laser-Anregung 5145 Å). Es zeigte sehr gute Übereinstimmung mit den publizierten Daten<sup>6)</sup>. Die Anwendung der Laser-Technik gestattete es, die bisher im Raman-Spektrum nicht beobachtete Re–Cl-Valenzschwingung als Bande geringer Intensität bei  $298\text{ cm}^{-1}$  zu messen. Auffälligerweise beträgt der Depolarisationsgrad dieser Bande  $\rho = 0.56$ , obwohl sie entsprechend der  $C_{3v}$ -Symmetrie von  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  für die ReCl-Valenzschwingung der Rasse  $A_1$  vollständige Polarisation erwarten läßt. Die Ursache hierfür sehen wir in einer spürbaren Polarität der Re–Cl-Bindung, die für  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  eine Tendenz als Chloridionen-Donor voraussagen läßt. Tatsächlich bildet sich mit Antimonpentachlorid ein gelbes, kristallines 1:1-Addukt (Schmp.  $35.5^\circ\text{C}$ ), das als  $\text{ReO}_3^+\text{SbCl}_6^-$  aufzufassen ist<sup>7)</sup>.

## Experimenteller Teil

*Rhenium(VII)-chlorid-trioxid* (1): 4.0 g Rhenium (21.0 mmol) werden unter Feuchtigkeitsausschluß im Chlorstrom bei Rotglut zu einem  $\text{ReCl}_5$ -Rohprodukt umgesetzt, das man mit möglichst wenigen ml über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknetem  $\text{CCl}_4$  in einen mit Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr versehenen Schliffkolben überführt. In diese Aufschlammung leitet man einen langsamen  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$ -Gasstrom, den man durch Überleiten von  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  über locker geschichtetes  $\text{HgO}$  erhält, das sich in einem von Wasser durchflossenen Liebig-Kühler befindet. Kurz vor Ende der Reaktion entsteht zunächst eine tiefrote Lösung ( $\text{ReOCl}_4$ ), deren Farbe alsbald nach Gelb ( $\text{Cl}_2$ ) umschlägt. Man unterbricht das Einleiten von  $\text{Cl}_2\text{O}$ , um die Bildung von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  zu vermeiden, und destilliert  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  nach Abziehen von  $\text{CCl}_4$  bei  $24^\circ\text{C}/90$  Torr schließlich i. Hochvak. Ausbeute 5.2 g, bezogen auf Re-Metall, 90%.

<sup>5)</sup> K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **77**, 22 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 22 (1965).

<sup>6)</sup> F. A. Miller und G. L. Carlson, *Spectrochim. Acta* **16**, 1148 (1960).

<sup>7)</sup> K. Dehnicke und W. Liese, unveröffentlicht.