

Eine neue Synthese von ReO_3Cl

Kurt Dehnicke* und Werner Liese

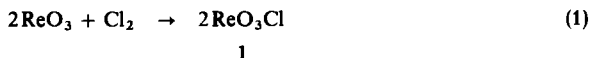
Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn,
Lahnberge, D-3550 Marburg/L.

Eingegangen am 17. Mai 1977

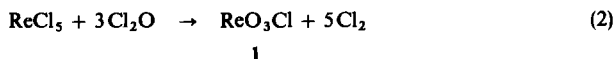
A New Synthesis of ReO_3Cl

ReO_3Cl is prepared by the reaction of rheniumpentachloride with dichloromonoxyde.

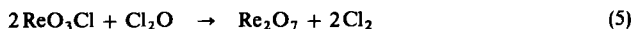
Die bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Rhenium(VII)-chlorid-trioxyd (1) sind umständlich und ergeben nur geringe bis mäßige Ausbeuten. Sie beruhen einerseits auf der Komproportionierung von Rheniumheptoxyd mit Rheniumpentachlorid, wobei als Nebenprodukt u. a. ReOCl_4 entsteht^{1,2)}. Andererseits ist ReO_3Cl aus Rheniumtrioxyd und Chlor bei 160°C zugänglich³⁾, jedoch ist die Darstellung von Rheniumtrioxyd durch Reduktion von Rheniumheptoxyd mit Dioxan oder Kohlenmonoxyd⁴⁾ zeitraubend.



Wir fanden, daß sich ReO_3Cl bequem in vollständiger Umsetzung und 90% Ausbeute aus Rheniumpentachlorid mit Dichlormonoxid 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 ReCl_5 -Rohprodukt einsetzen kann; denn auch die bei dieser Reaktion entstehenden niederen Rheniumchloride und Rhenium(VI)-tetrachlorid-oxid (2) reagieren mit Dichlormonoxid zu 1 (Rk. 3 und 4).



2



Die Vollständigkeit der gleichzeitig ablaufenden Reaktionen (2)–(4) läßt sich in einer Tetrachlorkohlenstoff-Aufschlammung der Startsubstanzen ReCl_5 , ReCl_3 und ReOCl_4 an dem völlig gelösten ReO_3Cl erkennen, das am Ende der Umsetzung eine gelbe Lösung bildet. Überschüssiges Dichlormonoxid reagiert gemäß (5) mit 1 schließlich unter Bildung von Dirheniumheptoxyd.

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

²⁾ Das bei¹⁾ als ReCl_4 angegebene Rheniumchlorid wurde später als ein Gemisch aus ReCl_3 und ReCl_5 charakterisiert³⁾.

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

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

Die Synthese von ReO_3Cl (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 Cl_2O ($\delta+$) und den Rheniumchloriden ($\delta-$) zu suchen, was auch in anderen Fällen zu Oxidchloridsynthesen Anwendung findet⁵⁾.

Wir haben das nach (2)–(4) präparierte ReO_3Cl durch Schmelzpunkt, Siedepunkt und durch Aufnahme des Raman-Spektrums charakterisiert (Laser-Anregung 5145 Å). Es zeigte sehr gute Übereinstimmung mit den publizierten Daten⁶⁾. Die Anwendung der Laser-Technik gestattete es, die bisher im Raman-Spektrum nicht beobachtete Re–Cl-Valenzschwingung als Bande geringer Intensität bei 298 cm^{-1} zu messen. Auffälligerweise beträgt der Depolarisationsgrad dieser Bande $\rho = 0.56$, obwohl sie entsprechend der C_{3v} -Symmetrie von ReO_3Cl 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 ReO_3Cl eine Tendenz als Chloridionen-Donor voraussagen läßt. Tatsächlich bildet sich mit Antimonpentachlorid ein gelbes, kristallines 1:1-Addukt (Schmp. 35.5°C), das als $\text{ReO}_3^+\text{SbCl}_6^-$ aufzufassen ist⁷⁾.

Experimenteller Teil

Rhenium(VII)-chlorid-trioxid (1): 4.0 g Rhenium (21.0 mmol) werden unter Feuchtigkeitsausschluß im Chlorstrom bei Rotglut zu einem ReCl_5 -Rohprodukt umgesetzt, das man mit möglichst wenigen ml über P_4O_{10} getrocknetem CCl_4 in einen mit Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr versehenen Schliffkolben überführt. In diese Aufschlammung leitet man einen langsamen Cl_2/N_2 -Gasstrom, den man durch Überleiten von Cl_2/N_2 über locker geschichtetes HgO erhält, das sich in einem von Wasser durchflossenen Liebig-Kühler befindet. Kurz vor Ende der Reaktion entsteht zunächst eine tiefrote Lösung (ReOCl_4), deren Farbe alsbald nach Gelb (Cl_2) umschlägt. Man unterbricht das Einleiten von Cl_2O , um die Bildung von Re_2O_7 zu vermeiden, und destilliert ReO_3Cl nach Abziehen von CCl_4 bei $24^\circ\text{C}/90$ Torr schließlich i. Hochvak. Ausbeute 5.2 g, bezogen auf Re-Metall, 90%.

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

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

⁷⁾ K. Dehnicke und W. Liese, unveröffentlicht.