

INTRAMOLEKULARE REDOXREAKTIONEN BEI DER THERMISCHEN ZERSETZUNG VON ADDITIONSKOMPLEXEN DES TYPES $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ UND $\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3\text{L}_2$

B. MOHAI, K. GYÖRÝOVÁ* und L. BENCZE**

Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität für Chemische Industrie, Veszprém, Ungarn

(Received November 13, 1978)

The intermediates formed from $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ and $\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3\text{L}_2$ by splitting-off of weakly-coordinated ligands L (alcohols, glycols, nitriles) decompose in exothermic reactions: the decomposition products are N_2 , MoOCl_4 and MoO_3 . If the ligand L is strongly coordinated and is reducing (DMFA, DMSO, Pph_3 , Asph_3), the NO groups oxidize the ligand L by formation of N_2 in an exothermic intramolecular redox process under 300° . The central atom is oxidized by NO, and N_2O is formed above 300° in the case of non-reducing ligands L (OPh_3 , OAsph_3). An endothermic redox reaction with chlorine formation is observed during decomposition of the trichloro complex. The solid residue is metallic molybdenum.

Bei der Reaktion von festem MoCl_5 mit NO Gas bildet sich erst braunschwarzes $\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3$ [1, 2], im weiteren setzt sich das primäre Produkt zu grünem $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ um. In diesen Vorgängen spielt das NO mehrfache Rollen: zum Teil substituiert es die Chloridliganden, gleichzeitig reduziert es das zentrale Molybdänatom („reduzierende Nitrosierung“ [3]). Beide Nitrosylhalogenide sind koordinativ ungesättigte Verbindungen, deshalb können sie unter Bildung von Komplexen des Typs $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ bzw. $\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3\text{L}_2$ verschiedene Donormoleküle addieren [4–7].

In unserer vorangehenden Mitteilung [8] wurde das thermische Verhalten des polymeren $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$ und seiner mit Alkoholen und Glykolen gebildeten Derivate dargelegt. Diesmal soll die thermische Zersetzung solcher Additionskomplexe behandelt werden, die als L Ligand Azetonitril (AN), Dimethyl-formamid (DMFA), Dimethyl-sulfoxid (DMSO), Triphenyl-phosphin (Pph_3), Triphenyl-arsin (Asph_3) bzw. Triphenyl-phosphinoxid (OPh_3) enthalten.

Versuche und Ergebnisse

Die thermischen Untersuchungen wurden mit einem Derivatographen Typ MOM G-425 durchgeführt. Die angewandte komplexe Meßmethodik – innerhalb dieser die quantitative Auswertung der thermischen Kurven, die Analyse

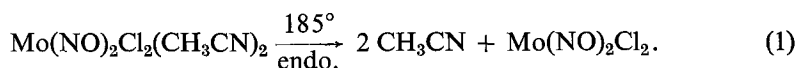
* Lehrstuhl für Anorganische Chemie der P. J. Šáfárik Universität, Košice (Tschechoslowakei).

** Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität für Chemische Industrie, Veszprém (Ungarn)

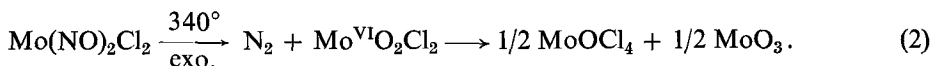
und Identifizierung der gasförmigen Zersetzungsprodukte – wurde in früheren Arbeiten [9, 10] schon ausführlich beschrieben.

Die während der Zersetzung gemessenen Gewichtsverluste (Δm), sowie die Mengen der festen Rückstände (m_R , kursiv gedruckt) wurden in Tabellen 1–4 bezogen auf 1 Mol des Ausgangskomplexes angegeben. Bei stöchiometrischen (quantitativen) TG-Stufen wurde die Molzahl der Zersetzungsprodukte, weiterhin – zwecks einer unmittelbaren Vergleichbarkeit – auch die theoretisch zu erwartende Gewichtsabnahme (letztere in Klammern) angeführt. Die thermische Zersetzung der untersuchten Komplexe wird im folgenden gemäß den *L* Liganden paarweise (Verbindung mit »symmetrischer bzw. asymmetrischer« Zusammensetzung) erörtert.

Das $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ gibt seinen mit unveränderter Zusammensetzung entweichenden AN-Gehalt in einem Schritt ab:



Die zurückbleibende Substanz ist demnach $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$, dessen weitere Zersetzung mit der des schon früher untersuchten $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$ Polymers völlig übereinstimmt (vgl. Abb. 1 a mit 1 b):



Der Ablauf dieser exothermen intramolekularen Redoxreaktion wurde neben der gaschromatographischen Bestimmung der gebildeten Stickstoffmenge zunächst von der ausgezeichneten Übereinstimmung der experimentalen und theoretischen

Tabelle 1

Thermische Zersetzung von $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ und $\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$

Verbindung (Farbe)	$T_{\text{Zers.}}$, °C	Δm , <i>m_R</i> , g/mol	Zersetzungsprodukt, mol/mol	Bemerkung zur DTA-Spitze
$\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (hellgrün)	185	81.9	2 CH_3CN (82.1)	stark, breit, endo.
	340	157	1 N_2 + 0.5 MoOCl_4 (155)	stark, scharf, endo.
	400	71.3	0.5 MoO_3 (72)	—
$\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (braungelb)	160	40.7	1 CH_3CN (41)	schwach, flach, endo.
	220, 250	180	1 CH_3CN + 0.5 N_2 + + 0.5 MoOCl_4 (182) }	mittelm., scharf, endo.
	275–600	37.7	0.5 Cl_2 (35.5)	schwach, flach, endo.
	600	56.2	0.5 MoO (56)	
	900	47.6	0.5 Mo (48)	—

Gewichtsabnahmen bestätigt (s. Tab. 1). Der feste Rückstand ist zwischen 400 und 900° vollkommen gewichtskonstant, was auf die Bildung eines stabilen Endproduktes hinweist. Auch seine Menge steht mit dem aus Gleichung (2) zu erwartenden ($0.5 \text{ MoO}_3/\text{mol}$ Komplex) Wert in völligem Einklang. Der bei größeren Einwaagen um 800° bemerkliche endotherme Effekt deutet ebenfalls auf die Bildung von MoO_3 hin (Schmp.: 795°). Nach gleichem Mechanismus findet auch

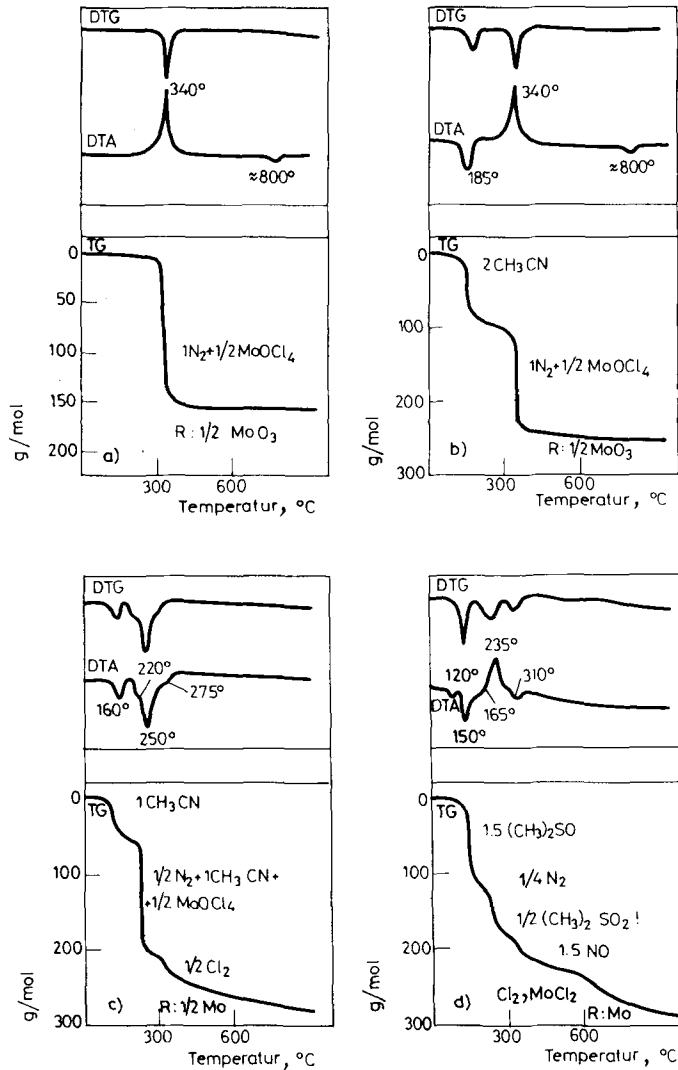
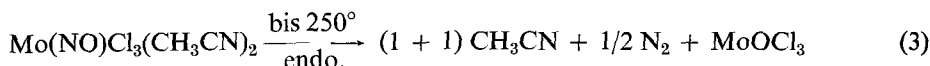


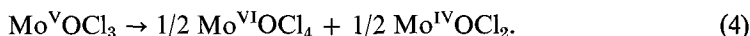
Abb. 1. Thermische Kurven von Gemischtligand-Nitrosylkomplexen des Molybdäns:
 a) $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$, b) $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, c) $\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$,
 d) $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$

die thermische Zersetzung bei der Mehrzahl der Alkohol bzw. Glykol enthaltenen Derivate statt [8].

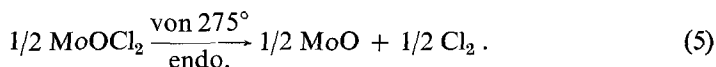
Die Zersetzung des $\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$ zeigt gegenüber der des Dinitrosyl-Komplexes mehrere Abweichungen (Abb. 1 c). In der ersten Stufe (160°) spaltet nur 1 CH_3CN ab. Da der intramolekulare Redoxprozeß (220°) und die Entweichung des zweiten CH_3CN (250°) parallel verlaufen, ist die resultierende Zersetzungswärme endotherm. Erst disproportioniert das im Bruttovorgang



gebildete Mo(V)-oxychlorid:



Solange das stabile und flüchtige MoOCl_4 unverändert entweicht, wird das MoOCl_2 unter kontinuierlicher Chlorabgabe zersetzt:



Das bis etwa 600° gebildete MoO ist – gegenüber dem MoO_3 -Rückstandes der „symmetrischen“ Verbindung – weniger stabil, und setzt sich stufenweise zu metallischem Mo um. Der Ablauf der obigen Teilvorgänge wird einerseits von den fast quantitativen Stufenhöhen bzw. Rückstandsmengen bei 600 und 900° (Tab. 1), andererseits auch vom bandenfreien Spektrum des Endproduktes unterstützt.

Das $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{DMFA})_2$ schmilzt schon bei 120° , seine exotherme Zersetzung trifft doch erst bei 240° ein. Obwohl die eindeutige Identifizierung sämtlicher Produkte des intramolekularen Redoxvorganges nicht gelungen ist, aufgrund früherer Ergebnisse [11] konnte die Oxydation der DMFA-Liganden angenommen werden. Der Gewichtsverlust ist bedeutend kleiner als der der Entweichung von $2 \text{DMFA} + 1 \text{N}_2$ entsprechende Wert, was sich durch die teilweise Zersetzung der DMFA-Liganden während der heftigen exothermen Reaktion, d. h. durch Kohlenstoffbildung erklären läßt (Tab. 2). Das zurückgebliebene MoCl_3 zersetzt sich also unter stark reduzierenden Umständen weiter, deshalb bildet sich elementares Molybdän.

Der Schmelzpunkt der Mononitrosyl-Verbindung $\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{DMFA})_2$ liegt etwas höher (145°) als der des Dinitrosyl-Komplexes, dagegen ist der Wärmeeffekt der Oxydationsreaktion (240°) weniger exotherm. Demzufolge bildet sich praktisch kein Kohlenstoff, und die Stufenhöhe entspricht der gemeinsamen Abspaltung von $2 \text{DMFA} + 1/2 \text{N}_2$. Das MoCl_3 Zwischenprodukt setzt sich unter Chlorentwicklung zu MoCl_2 um:

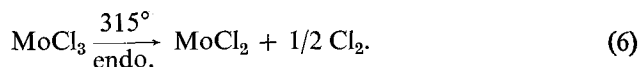


Tabelle 2
Thermische Zersetzung von $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{DMFA})_2$ und $\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{DMFA})_2$

Verbindung (Farbe)	$T_{\text{Zers.}}$, °C	Δm , m_R , g/mol	Zersetzungsprodukt, mol/mol	Bemerkung zur DTA-Spitze
$\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2 \cdot$ $\cdot (\text{DMFA})_2$ (gelbgrün)	120 (Schmp.)	—	—	mittelm., scharf, endo.
	240	144	2 „DMFA“ + 1 N_2 (174) + C	{ stark, scharf, exo.
	290			
	350–700	70.3	1 Cl_2 (71)	schwach, flach, endo.
	700	95.4	1 Mo (96)	sehr schwach, endo. —
$\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3 \cdot$ $\cdot (\text{DMFA})_2$ (braungelb)	145 (Schmp.)	—	—	mittelm., scharf, endo.
	240	159	2 „DMFA“ + 0.5 N_2 (160)	{ mittelm., scharf, exo.
	265			
	315	34.7	0.5 Cl_2 (35.5)	schwach, flach, endo. schwach, scharf, endo.
	350–700	~90	Cl_2 , MoCl_2 (Subl., Zers.)	sehr schwach, endo.
	900	~70	Mo	—

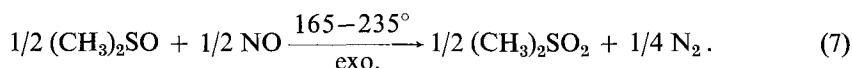
Tabelle 3
Thermische Zersetzung von $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ und $\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{DMSO})_2$

Verbindung (Farbe)	$T_{\text{Zers.}}$, °C	Δm , m_R , g/mol	Zersetzungsprodukt, mol/mol	Bemerkung zur DTA-Spitze
$\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ (gelbgrün)	120 (Schmp.)	—	—	mittelm., scharf, endo.
	150	111	1.5 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (117)	mittelm., scharf, endo.
	165–235	—	—	stark, breit, exo.
	235	55.6	0.5 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2^{\dagger}$ + + 0.25 N_2 (54)	exo. → endo.
	310	43.5	1.5 NO (45)	schwach, flach, endo.
	350–700	~125	Cl_2 , MoCl_2 (Subl., Zers.)	sehr schwach, endo.
900	~45	~0.5 Mo (48)	—	
$\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{DMSO})_2$ (gelb)	140 (Schmp.)	—	—	mittelm., scharf, endo.
	140	115	1.5 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (117)	mittelm., scharf, endo.
	160–235	—	—	stark, breit, exo.
	235	105.5	0.5 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}^{\dagger}$ + + 0.25 N_2 + + 0.5 NO + + 0.5 Cl_2 (104.5)	exo. → endo. schwach, flach, endo.
	290, 310			

Da in diesem Fall die reduzierende Umgebung fehlt, kann das MoCl_2 zum Teil auch sublimieren, überwiegend wird es doch in seinen Elementen zersetzt. Deswegen ist der feste Rückstand etwas kleiner als 1 Mo/mol Komplex (Tab. 2).

Das $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ schmilzt bei 120° , anschließend wird in einer *endothermen* Reaktion 1.5 mol $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ freigesetzt (150°). Nach diesem Teilvorgang tritt ein *Vorzeichenwechsel* in der Zersetzungswärme ein, aber statt der gewöhnlichen scharfen DTA-Spitze ist zwischen 165 und 235° ein schleppender *exothermer* Effekt zu beobachten (Abb. 1 d). Das auffallendste ist, daß die Gewichtsabnahme sich gerade im exothermen Zersetzungsabschnitt verringert, und sie nimmt erst dann wieder zu, nachdem die Zersetzungswärme abermals in *endotherm* übergegangen ist.

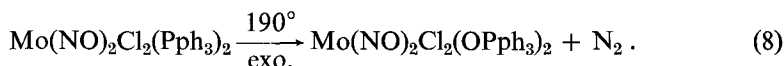
Die einander widersprechende Gestaltung der TG- und DTA-Kurven läßt sich durch die Oxydation des noch gegenwärtigen Dimethyl-Sulfoxids zu Dimethyl-Sulfon erklären:



Da der Siedepunkt des Dimethyl-Sulfons (238°) höher ist als seine Bildungstemperatur, entweicht anfangs nur N_2 . Nach Erreichung des Siedepunktes nimmt die Gewichtsabnahme natürlich wieder zu, aber diese Phase zeigt schon wegen der Verdampfung des Oxydationproduktes einen endothermen Effekt. Bei 310° spaltet der am obigen Redoxvorgang nicht beteiligte NO-Rest ab und es bleibt MoCl_2 zurück (Tab. 3).

Das $\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{DMSO})_2$ schmilzt – ähnlich den DMFA-Derivaten – bei etwas höherer Temperatur (140°) als die Dinitrosyl-Verbindung. Seine Zersetzung stimmt im wesentlichen mit der des »symmetrischen« Komplexes überein. Sie unterscheiden sich bloß darin, daß im Falle des Trichloro-Komplexes nach der intramolekularen Redoxreaktion neben NO auch Cl_2 freigesetzt wird (Tab. 3).

Das $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ist der bekannteste Vertreter dieser Verbindungsgruppe. Zum erstenmal konnten wir an diesem Komplex beweisen, daß während der thermischen Zersetzung verschiedener Nitrosylkomplexe Ligandenoxydationen statt finden können [11]. Die intramolekulare Redoxreaktion tritt bei 190° , ohne Schmelzen mit einem ungewöhnlich starken exothermen Wärmeeffekt ein (Abb. 2 a):



Der zwischen 300 und 500° gemessene Gewichtsverlust entspricht der Entweichung von 2 mol OPPh_3 (Tab. 4). Die Zersetzung einer Sonderprobe wurde bei etwa 450° unterbrochen: das kondensierte Produkt konnte eindeutig als Triphenylphosphinoxid identifiziert werden, das Endprodukt war pulverförmiges Molybdän.

Der Triphenyl-arsin enthaltende Komplex (Abb. 2 b) zersetzt sich ähnlich dem Phosphinderivat; Unterschiede konnte man nur in den Temperaturstellen der

einzelnen Teilprozesse konstatieren. Das $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{Asph}_3)_2$ schmilzt erst bei 260° ; die Redoxreaktion trifft auch bei wesentlich höherer Temperatur als beim Phosphinkomplex ein, ist aber weniger exotherm:

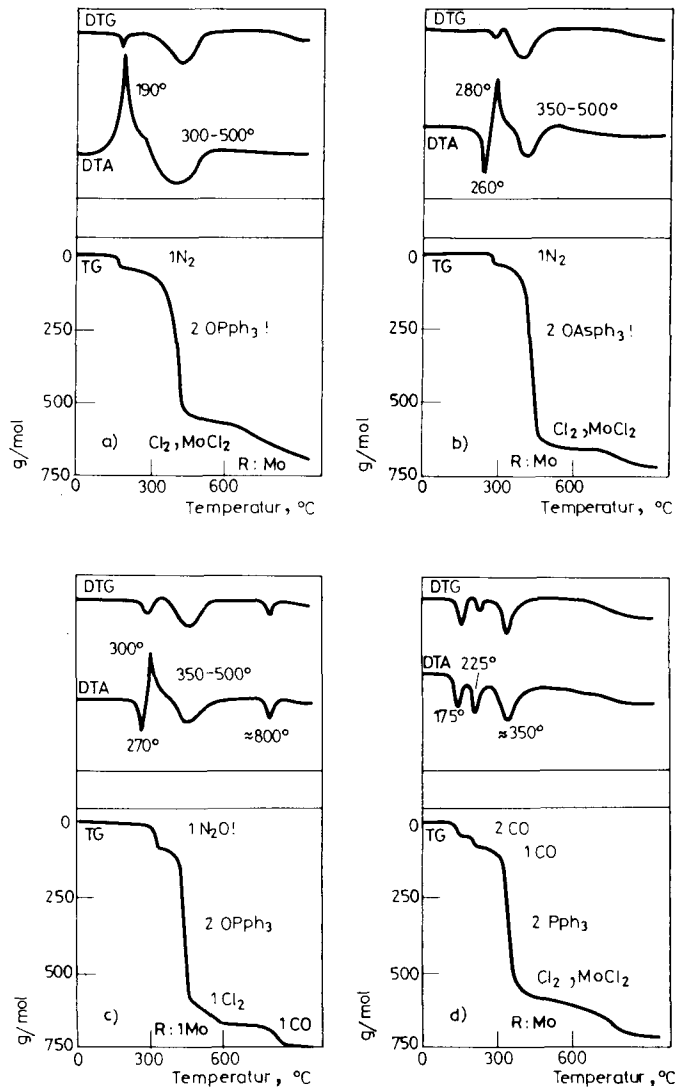
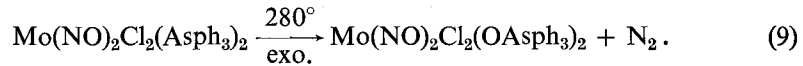


Abb. 2. Thermische Kurven von Gemischtligand-Nitrosylkomplexen des Molybdäns: a) $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{Pph}_3)_2$, b) $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{Asph}_3)_2$, c) $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{OPph}_3)_2$, d) $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}_2\text{Pph}_3)_2$

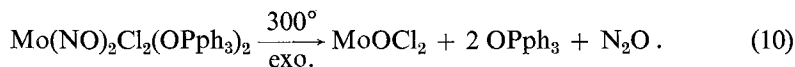
Tabelle 4

Thermische Zersetzung von $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{Pph}_3)_2$,
 $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{Asph}_3)_2$ und $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{OPph}_3)_2$

Verbindung (Farbe)	$T_{\text{Zers.}}$, °C	Δm , m_R g/mol	Zersetzungsprodukt, mol/mol	Bemerkung zur DTA-Spitze
$\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{Pph}_3)_2$ (grün)	190	28.4	1 N_2 (28)	s. stark, scharf, exo.
	300 – 500	554	2 OPph_3 (556.6)	mittelm., breit, endo.
	500 – 900	80 – 120	Cl_2 , MoCl_2 (Subl., Zers.)	sehr schwach, endo.
	900	45 – 50	$\sim 0.5 \text{ Mo}$ (48)	—
$\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{Asph}_3)_2$ (gelbgrün)	260 (Schmp.)	—	—	mittelm., scharf, endo.
	280	27.9	1 N_2 (28)	stark, scharf, exo.
	350 – 500	641	2 OAsph_3 (644.4)	mittelm., breit, endo.
$\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{OPph}_3)_2$ (hellgrün)	270 (Schmp.)	—	—	mittelm., scharf, endo. stark, scharf, exo.
	300	43.8	1 N_2O (44)	
	350 – 500	523	2 OPph_3 (556.6) + + C	mittelm., breit, endo.
	500 – 700	73.5	1 Cl_2 (71)	sehr schwach, endo.
	~ 800 900	27.1 93.8	1 CO (28) $\sim 1 \text{ Mo}$ (96)	mittelm., scharf, endo. —

Die in guter Annäherung quantitative Stufenhöhe weist unter anderen auf die Bildung von Triphenyl-arsinoxid hin (Tab. 4).

Das $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{OPph}_3)_2$ wurde in erster Reihe wegen einem Vergleich mit dem Triphenyl-phosphin-Derivat untersucht. Obwohl die Redoxreaktion in einer Schmelze (270°) bei ziemlich hoher Temperatur (300°) stattfindet, ist sie viel weniger exotherm, als die in fester Phase bei niedrigerer Temperatur (190°) ablaufende Reaktion des Phosphinkomplexes (vgl. Abb. 2 a mit 2 c). Man mußte den offenbaren Grund annehmen, daß hier eine sich von den bisherigen prinzipiell unterscheidende Redoxreaktion vorhanden ist. Die NO-Gruppen oxydieren diesmal nicht die Liganden, sondern das Zentralatom des Komplexes:



Die Reaktion verläuft beinahe quantitativ: das gasförmige Produkt ist mit wenig NO verunreinigtes N_2O , das gaschromatographisch auch bestimmt werden konnte.

Das MoOCl_2 setzt sich nach Gleichung (5) zu MoO . Die Stufenhöhe ist – infolge der Verkrackung der organischen Komponenten – auch hier kleiner als die theoretische. Der auf diese Weise gebildete »sekundäre« Kohlenstoff ruft die bei etwa 800° sichtbare kleine endotherme Stufe vor, in der hinsichtlich des MoO eine stöchiometrische Menge CO entsteht (Tab. 4).

In einer früheren Arbeit wurde die thermische Zersetzung der mit den soeben behandelten Nitrosylverbindungen analogen *Carbonylkomplexe* beschrieben [12]. In der letzten Abbildung wurden die thermischen Kurven des mit dem $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2(\text{Pph}_3)_2$ isoelektronischen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{Pph}_3)_2$ dargestellt. Da beim thermischen Abbau eines Carbonylkomplexes keine den erwähnten ähnlichen Redoxreaktionen ablaufen können, geht die Abspaltung der CO-Gruppen (175 und 225°) gegenüber der der NO-Liganden immer endotherm hervor.

Zusammenfassung und Diskussion

Die thermischen Zersetzungsreaktionen der Additionsverbindungen $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2L_2$ bzw. $\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_3L_2$ werden in erster Reihe von der Qualität des *L* Liganden, aber gewissermaßen auch von der symmetrischen oder asymmetrischen Zusammensetzung der Komplexe bestimmt. Nach ihrer Zersetzungsprozeß beeinflussenden Rolle können die fraglichen Liganden in drei Gruppen geteilt werden.

I. In die erste Gruppe gehören die mit verhältnismäßig *schwachen Kräften koordinierten Liganden*. Einige von diesen

a) bilden keine stöchiometrische Verbindungen (aliphatische Alkohole, Glykole, ausgenommen das Äthylenglykol). Diese Verbindungen sind deshalb auch keine echte Additionskomplexe, sie sollen vielmehr als die entsprechenden Solvate des $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ betrachtet werden [8].

b) Stöchiometrische Komplexe bilden sich z. B. mit verschiedenen Nitrylen (Tab. 1).

Eine gemeinsame Eigenschaft der in die erste Gruppe gehörenden Liganden ist, daß ihre weitere Zersetzung nach Abgabe des *L* Liganden mit der des Grundkomplexes $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]_n$ vollkommen übereinstimmt (s. Abb. 1 a und 1 b). Aus dieser Tatsache ist zu schließen, daß die originale Struktur der Grundverbindung nach der schwachen Anlagerung von Alkoholen, Glykolen, Nitrylen usw. im wesentlichen unverändert bleibt.

II. *Stark gebundene und reduzierende* Liganden (DMFA, DMSO, Pph_3 , Asph_3 u. dgl.) bilden die zweite Gruppe. Der intramolekulare Redoxprozeß findet bei diesen – meist ohne Schmelzen – unter heftig exothermen Umständen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (150–300°) statt. Dabei oxydieren die NO-Gruppen die *L* Liganden und es bildet sich N_2 .

a) Im Falle der DMSO-, Pph_3 - und Asph_3 -Derivate entstehen in quantitativen Reaktionen wohldefinierte und auch identifizierbare Oxydationsprodukte, namentlich: DMSO_2 , OPph_3 bzw. OAsph_3 .

b) Mit anderen reduzierenden Liganden (z. B. DMFA, ÄG) ist die Redoxreaktion nicht mehr so eindeutig: man findet unter den Zersetzungsprodukten außer CO_2 und H_2O auch verschiedene organische Carbonylverbindungen.

III. Auch die dritte Gruppe der *L* Liganden ist *stark gebunden*, aber wirkt *nicht reduzierend* (OPph_3 , OAsph_3 u. a.). Bei diesen Komplexen trifft die intramolekulare Redoxreaktion bei höherer Temperatur (über 300°), nach Schmelzen

der Substanz ein. Die Oxydationsprodukte sind N_2O und $MoOCl_2$, d. h.: in diesem Fall oxydierten die NO-Gruppen das Zentralatom des Komplexes.

Vergleicht man nun die entsprechende Di- und Mononitrosylkomplexe untereinander, so kann man behaupten, daß immer die letzteren einen etwas höheren ($20-25^\circ$) Schmelzpunkt besitzen. Dies läßt sich mit der größeren Polarität (resp. mit dem schon einwenig ionischen Charakter) der asymmetrischen Verbindungen erklären.

Die erwähnten exothermen Effekte sind allemal bei den Dinitrosylkomplexen größer. Ebenfalls auf die Zusammensetzung zurückführend meldet sich bei den Mononitrosyl-Trichloro-Verbindungen eine weitere, meist wohlseparierbare endotherme Stufe, in der ein halbes Mol Chlor freigesetzt wird (vgl. Abb. 1 b mit 1 c).

Die dargelegten intramolekularen Redoxreaktionen, — in denen also die Rolle des oxydierenden Agenten die NO-Gruppen spielten —, stehen mit den ν_{NO} Valenzschwingungen in strengem Zusammenhang. Auf eine tiefere Interpretation des Mechanismus solcher Redoxreaktionen kommen wir noch zurück, respektive haben wir kurz vorher anhand analoger Vorgänge der Pentacyano-nitrosyl-metallate [13] darüber schon einiges bemerkt.

Literatur

1. R. TAUBE und K. SEYFERTH, Z. Anorg. Allgem. Chem., 437 (1977) 213.
2. L. BENCZE, J. KOHÁN, B. MOHAI and L. MARKÓ, J. Organometal. Chem., 70 (1974) 421.
3. L. BENCZE, J. Organometal. Chem., 56 (1973) 303.
4. F. CANZIANI, U. SARTORELLA and F. CARIATI, Ann. Chim. Rome, 54 (1964) 1354.
5. F. A. COTTON and B. F. G. JOHNSON, Inorg. Chem., 3 (1964) 1609.
6. B. F. G. JOHNSON, J. Chem. Soc. Ser. A (1967) 475.
7. R. DAVIS, B. F. G. JOHNSON and K. H. AL-OBAIDI, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1972) 508.
8. K. GYÖRYOVÁ, B. MOHAI und L. BENCZE, Thermochim. Acta, (im Druck).
9. B. MOHAI und L. BAGYIN, J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971) 3311.
10. B. MOHAI, Kémiai Közlemények, Budapest, 46 (1976) 163.
11. L. BENCZE and B. MOHAI, Inorg. Chim. Acta, 12 (1975) 5.
12. B. MOHAI und L. BENCZE, Thermochim. Acta, 11 (1975) 323.
13. B. MOHAI und A. HORVÁTH, Z. Anorg. Allgem. Chem., 441 (1978) 263.

RÉSUMÉ — Le produit intermédiaire formé par décomposition de ligands L faiblement coordonnés (alcools, glycols, nitriles) se décompose suivant une réaction exothermique: les produits de la décomposition sont N_2 , $MoOCl_4$ et MoO_3 . Si le ligand L est fortement coordonné et réducteur (DMFA, DMSO, Pph_6 , $Asph_6$), le groupe NO oxyde le ligand L par formation de N_2 suivant une réaction redox exothermique intramoléculaire au-dessous de 300° . L'atome central est oxydé par NO et, dans le cas de ligand L non-réducteurs (OPh_3 , $OAsph_3$), N_2O se forme au-dessus de 300° . Lors de la décomposition des complexes trichloro on observe une réaction redox endothermique avec formation de chlore. Le résidu solide est du molybdène métallique.

ZUSAMMENFASSUNG — Nach Entweichung gewisser schwach koordinierten *L* Liganden (Alkohole, Glykole, Nitrile) zersetzt sich das Zwischenprodukt in einer exothermen Reaktion weiter. Im Falle von stark gebundenen reduzierenden Liganden (DMFA, DMSO, PPh₃, AsPh₃) oxydieren die NO-Gruppen in einem bis 300° ablaufenden exothermen Redoxvorgang unter Bildung von N₂ die *L* Liganden. Enthält der Additionskomplex nichtreduzierende Liganden (OPPh₃, OAsPh₃), so findet über 300° die Oxydation des Zentralatoms statt und es bildet sich N₂O. Bei den Trichloro-Komplexen ist noch eine mit Chlorobildung vorgehende endotherme Redoxreaktion zu beobachten. Im ersten Fall ist der feste Rückstand MoO₃, in den zwei letzteren metallisches Mo.

Резюме — Промежуточные продукты, образующиеся при расщеплении слабо координированных лигандов (спирты, гликоли, нитрилы) разлагаются по экзотермической реакции: продуктами разложения являются N₂, MoOCl₄ и MoO₃. Если лиганд *L* сильно координирован и обладает восстановительными свойствами (например, ДМФА, ДМСО, трифенилфосфин и трифениларсин), то NO группы окисляют лиганд при экзотермическом внутримолекулярном процессе ниже 300° с образованием N₂. В случае лигандов, не обладающих восстановительными свойствами [OP(C₆H₅)₃, OAs(C₆H₅)₃], центральный атом окисляется окисью азота и при этом выше 300° образуется N₂O. Разложение трихлоркомплексов протекает по эндотермическому восстановительному механизму с образованием хлора. Твёрдым остатком разложения являлся металлический молибден.