

Komplexe des zweiwertigen Molybdäns, Derivate des Oktahalodimolybdat(II)-Ions, 2. Mitt.:

Darstellung und Charakterisierung von Amminen

Von

J. V. Brenčič, D. Dobčnik und P. Šegedin

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Ljubljana,
Ljubljana, Jugoslawien

(Eingegangen am 22. April 1974)

*Coordination Compounds of Molybdenum(II), Derivatives of
the Octahalodimolybdate(II) Ion.*

II. Synthesis and Characterization of Amines

$\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ reacts with pyridine at room temperature giving $\text{Mo}_2\text{Br}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$. Dry ammonia substitutes pyridine from $\text{Mo}_2\text{X}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) at 100°C . The resulting products are $\text{Mo}_2\text{X}_4(\text{NH}_3)_4$. No reaction takes place under the same experimental conditions with 2,2'-bipyridine complexes $\text{Mo}_2\text{X}_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2$. $\text{Mo}_2\text{Br}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$ can also be obtained reacting $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$ with LiBr . New compounds were identified on the basis of IR spectra, powder patterns, magnetic measurements and chemical evidence.

In unserer ersten Mitteilung dieser Serie haben wir eine Literaturübersicht gegeben über die komplexen Verbindungen des zweiwertigen Molybdäns, und die Synthese und Charakterisierung der Verbindungen $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$ ($\text{Py} = \text{Pyridin}$), $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Dipy}_2$ ($\text{Dipy} = 2,2'$ -Dipyridyl) und $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Phen}_2$ ($\text{Phen} = 1,10$ -Phenanthrolin) beschrieben¹. Es ist bekannt, daß die Übergangsmetalle eine große Anzahl von Komplexen mit Ammoniak bilden. Meist wurden sie in wäßr. Lösungen oder durch Umsetzung mit flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur hergestellt. Der zweite dieser Wege ist, zumindest zum Teil, von Ammonolyse begleitet, welche unreine Produkte verursacht. Die Reaktion in wäßr. Lösung ist bei Oktahalodimolybdaten(II) nicht vorteilhaft, da diese nur in stark saurem Medium beständig sind. Eine Reaktion mit flüssigem Ammoniak würde — auch wenn sie mit Erfolg durchführbar wäre — wegen der spezifischen Natur der Produkte große Schwierigkeiten bei der Entfernung von der Halogenide und anderer Neben-

produkte der Reaktion machen; sehr wahrscheinlich würde Ammonolyse eintreten. Der Versuch der Herstellung von Amminokomplexen des dreiwertigen Molybdäns aus MoBr_3 und flüssigem Ammoniak ergab die Verbindung $\text{MoBr}_2(\text{NH}_2) \cdot (\text{NH}_3)_3$ ².

Die Beobachtung, daß gasförmiges NH_3 schon bei Zimmertemperatur mit $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$ reagiert, hat uns zu einem genaueren Studium der Einzelheiten von Reaktionen mit gasförmigem NH_3 veranlaßt sowie zur Herstellung von Amminokomplexen.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$, $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Dipy}_2$ und $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ wurden auf die bereits beschriebene Weise bereitet¹. Zwecks Entfernung der Spuren von NH_4Cl , die bei der Synthese von $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$ auch nach der Extraktion mit Methanol zurückblieben, haben wir die Verbindung aus Acetonitril mit Zusatz von Pyridin umkristallisiert. Auf 100 ml bei Zimmertemp. gesätt. Lösung fügten wir 4 ml Pyridin hinzu. Bei der Umkristallisation mußte man Sauerstoff ausschließen. Die Reinheit des Produkts kontrollierten wir mit Hilfe des IR-Spektrums mit Rücksicht auf die starke Absorption des NH_4^+ -Ions³ bei 1403 cm^{-1} .

Das Molybdän und die Halogene haben wir gravimetrisch als PbMoO_4 bzw. AgX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) bestimmt. NH_3 haben wir aus alkalischer Lösung in eine bekannte Menge $0,1\text{N-HCl}$ umdestilliert und volumetrisch bestimmt. Cs wurde flammenphotometrisch bestimmt, N nach Dumas. Pulveraufnahmen und IR-Spektren haben wir auf die bereits beschriebene Weise aufgenommen¹. Magnetmessungen wurden bei einer Temperatur von $22 \pm 2^\circ\text{C}$ an einer Apparatur nach *Guy* durchgeführt. Das Proberöhrchen wurde mit $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]_4$ eingewogen.

Ergebnisse und Diskussion

In der Literatur ist bisher kein Bromomolybdat(II) bekannt, wohl wegen der großen Unstabilität dieser Verbindungen im Vergleich mit Verbindungen, welche die $\text{Mo}_2\text{Br}_8^{3-}$ -Gruppe enthalten⁵. Der Oxydationsmechanismus und die Natur des Oxydäns sind noch nicht bekannt. Nach unseren Erfahrungen ist zur Bereitung von reinen Bromomolybdaten(II) eine niedrige Temperatur notwendig.

Einer Lösung $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol CsBr in 50 ml 48proz. HBr haben wir bei -20°C $2 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ zugesetzt und bei dieser Temperatur an der Luft 2 Stdn. gerührt. Aus dem violetten Niederschlag wurde das nicht umgesetzte $\text{Mo}_2(\text{COO})_4$ abgetrennt, indem wir zunächst durch eine grobe Fritte filtrierten, welche das Acetat zurückhielt; auf einer zweiten, feinen Fritte wurde dann auch das Bromomolybdat(II) erhalten. Dieses haben wir auf der Fritte mit 3×25 ml Äther (-20°C) gewaschen. Ein Schliffglasgefäß, das auf die Temperatur von flüss. N_2 gekühlt war, haben wir auf $< 10^{-3}$ mm Hg evakuiert, dann den flüss. Stickstoff durch eine Kältemischung $\text{CCl}_4/\text{flüss. N}_2$, deren Temperatur etwa -20°C betrug,

ersetzt. Nach 5 Stdn. wurde auf 0 °C erwärmt, 1 Stde. weitergetrocknet, endlich bei Zimmertemp. nochmals 1 Stde. getrocknet. Die analytischen Daten für diese und für andere, neue Verbindungen sind aus der Tab. 1 ersichtlich.

Das IR-Spektrum des $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bestätigte die Anwesenheit von Wasser. Auf Grund der analytischen Daten und der Ähnlichkeit der Pulveraufnahme mit der Aufnahme von $\text{Rb}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, welches in der hexagonalen Raumgruppe mit Zelldimensionen

Tabelle 1. *Analytische Daten*

Verbindung	Analysenwerte, gef. (ber.)			
	% Mo	% X	% N	% Cs
$\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	16,0 (16,18)	47,7 (47,16)		34,2 (33,62)
$\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4$	46,9 (47,75)	35,5 (35,29)	17,0* (16,95)*	
$\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$	23,0 (23,18)	38,6 (38,61)	6,0 (6,77)	
$\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Dipy}_2$	22,9 (23,29)	38,8 (38,79)	6,5 (6,90)	
$\text{Mo}_2\text{Br}_4(\text{NH}_3)_4$	32,4 (33,10)	55,8 (55,14)	12,0* (11,76)*	

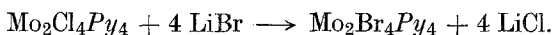
* (NH_3) .

$a = b = 13,01 \text{ \AA}$, $c = 8,52 \text{ \AA}$ kristallisiert⁶, gaben wir der Verbindung die Formel $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Auf Grund der Pulveraufnahme schätzten wir die Dimensionen der hexagonalen Zelle zu $a = b = 13,9 \text{ \AA}$ und $c = 9,6 \text{ \AA}$; mit Hilfe dieser Werte konnte die Pulveraufnahme indiziert werden. Die Gitterabstände der Verbindungen $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$ sind in Tab. 2 dargestellt. Es soll erwähnt werden, daß die Pulveraufnahme von $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$ ¹ nicht der von $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$ ähnlich ist und daß die Verbindungen sehr wahrscheinlich in verschiedenen Raumgruppen kristallisieren.

$\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Pyridin bei Zimmertemperatur und ergibt eine grüne Verbindung der Zusammensetzung $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$.

Aus 10^{-3} Mol $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, auf das wir im Vak. bei Zimmertemperatur 10 ml Pyridin aufdestillierten, es dann 12 Stdn. stehenließen, abfiltrierten und das grobe Produkt aus Acetonitril umkristallisierten, erhielten wir etwa 20% der ber. Menge $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$.

Man kann $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$ auch aus $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$ herstellen:



Die Treibkraft für den Verlauf der obigen Reaktion ist, unserer Meinung nach, die größere Bindungsenergie in LiCl — verglichen mit LiBr ⁷.

10^{-3} Mol $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$ haben wir im Vak. mit 25 ml trockenem Pyridin übergossen, in welchem $8 \cdot 10^{-3}$ Mol LiBr gelöst waren, welches vorher

Tabelle 2. Gitterabstände und relative Intensitäten für $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$

<i>hkl</i>	$\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$			$\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$	
	<i>d</i> (gef.), Å	<i>d</i> (ber.), Å	<i>I</i> _{rel}	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{rel}
010	12,0	(12,0)	80	9,3	100
011	7,5	(7,5)	80	7,9	90
110	7,0	(6,95)	40	7,4	30
020	—	(6,02)	—	6,8	70
111	—	(5,63)	—	6,3	40
201	5,10	(5,10)	60	5,8	40
120	4,55	(4,55)	40	4,9	10
012	4,40	(4,46)	40	4,8	20
121	4,15	(4,11)	40	4,4	10
030	—	(4,01)	—	4,2	10
112	3,90	(3,95)	40	4,1	60
202	—	(3,75)	—	3,93	60
031	3,70	(3,70)	20	3,68	60
220	3,50	(3,47)	20	3,55	10

im Vak. bei 150 °C 1 Stde. getrocknet worden war. Das Gemenge haben wir dann eine Stunde in einer zugeschmolzenen, evakuierten Ampulle auf 110—120 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltriert, mit 2×25 ml Methanol gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Dieses Produkt wurde auf die gleiche Art nochmals mit einer Lösung von $8 \cdot 10^{-3}$ Mol LiBr in 25 ml Pyridin behandelt. Nach einer dritten Wiederholung erhielten wir reines $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$ (Ausb. 50%, was besser ist als bei der Synthese über $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

Das IR-Spektrum von $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$ ist im Gebiet von 4000—300 cm^{-1} dem Spektrum von $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$ ähnlich. Der einzige wesentliche Unterschied ist wohl die Abwesenheit der Absorption bei 342 cm^{-1} und die Anwesenheit einer neuen Bande bei 300 cm^{-1} .

$\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$ und $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$ reagieren mit Ammoniak:



Die Reaktion verläuft quantitativ. Leiten wir das NH_3 bei Zimmertemperatur über die Ausgangssubstanzen, so kommt es zu teilweiser Ammonolyse. Im IR-Spektrum des Produkts ist die Anwesenheit eines NH_4^+ nachweisbar. Deshalb haben wir das Rohprodukt in einem Strom von trockenem Argon zunächst auf 100°C erhitzt, dann aus einer Stahlflasche Ammoniak darübergerleitet und $\frac{1}{2}$ Stde. auf 150°C erhitzt.

Ar und NH_3 wurden durch Kolonnen geführt, die mit CaO, KOH und Na-Stückchen auf Glaswolle gefüllt waren. Das noch warme Reak-

Tabelle 3. Gemessene Wellenzahlen (cm^{-1}) und Intensitäten der Banden für $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4$ und $\text{Mo}_2\text{Br}_4(\text{NH}_3)_4$

$\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4$	$\text{Mo}_2\text{Br}_4(\text{NH}_3)_4$
3315 vs	3310 vs
3235 m	3230 m v sym
3180 w	3175 w v asym
3155 w	3145 w
1600 vs	1590 vs δ NH_3
1240 vs	1245 vs δ NH_3
700 m	700 m
675 vs	675 vs
635 m	640 m ρ r NH_3
440 w	430 w
	410 w Mo—N
320 vs	310 vs Mo—X

vs = sehr stark, m = mäßig, w = schwach.

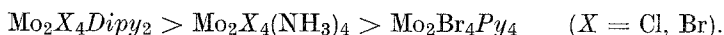
tionsgefäß wurde auf Hochvakuum evakuiert. Die hellroten Verbindungen sind in trockener Atmosphäre beständig, in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich. Bei Zusatz von Säuren und Basen werden sie zersetzt. Sie sind Röntgenamorph.

Die IR-Spektren von $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4$ und $\text{Mo}_2\text{Br}_4(\text{NH}_3)_4$ haben alle Eigentümlichkeiten von koordinierten NH_3^8 ; die Spektren sind praktisch identisch (Tab. 3).

Die starken Absorptionen bei 320 und 310 cm^{-1} schreiben wir einer Schwingung zu, die hauptsächlich auf das Metall und das Halogen zurückzuführen ist. Im Vergleich zu vielen Verbindungen der Stöchiometrie $\text{MX}_2(\text{NH}_3)_2$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}^{9-11}$) sind die Schwingungen $M\text{—N}$ in $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4$ und $\text{Mo}_2\text{Br}_4(\text{NH}_3)_4$ nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Die Lage der „rocking“-Schwingungen wird vielfach zur Schätzung der Stärke der Bindung $M\text{—NH}_3$ verwendet¹².

Die Absorptionslage würde in unserem Falle für eine schwache Bindung zwischen Molybdän und Ammoniak sprechen.

Unter gleichen Bedingungen löst NH_3 nicht 2,2'-Dipyridyl aus den Verbindungen $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Dipy}_2$ und $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Dipy}_2$ ab. Das 2,2'-Dipyridyl ist ein Chelatligand und als solcher stärker gebunden. Die Stabilitätsreihenfolge ist also



Die Verbindung $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Dipy}_2$ haben wir auf gleiche Weise bereitet wie $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Dipy}_2$. Die erhaltene Verbindung ist dunkelrot, amorph, unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Das IR-Spektrum im Bereich von $4000\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ ist praktisch identisch mit dem Spektrum von $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Dipy}_2$. Erwähnenswert ist die Absorption bei 300 cm^{-1} bei beiden Verbindungen, was bedeutet, daß diese Absorption keine reine Mo—Halogen-Schwingung darstellt.

Die Verbindungen $\text{Mo}_2\text{Br}_4(\text{NH}_3)_4$, $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4$, $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Py}_4$ und $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Dipy}_2$ sind bei Zimmertemperatur leicht paramagnetisch. Der Paramagnetismus ist von der Stärke des Magnetfeldes abhängig. Dies spricht für die Anwesenheit von ferromagnetischen Verunreinigungen¹³. Indessen gibt die Extrapolierung der magnetischen Suszeptibilitäten, in Abhängigkeit vom Reziprokwert der Stärke des Magnetfeldes, immer noch positive Werte für die magnetische Suszeptibilität. Ein auf Grund dieser Werte errechnetes effektives Magnetmoment beträgt bei der Verbindung $\text{Mo}_2\text{Br}_4(\text{NH}_3)_4$ $1,3\ \mu_B$; bei den übrigen Verbindungen sind die Werte geringer. Zwecks einer weiteren Wertung der Ergebnisse magnetischer Messungen wird man ihre Temperaturabhängigkeit feststellen müssen — ist es doch immerhin möglich, daß es sich um einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus handelt. Es ist interessant, daß auch die Verbindung $(\text{NH}_4)_5\text{Mo}_2\text{Cl}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — von der ja bekannt ist, daß sie die $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ -Gruppe enthält¹⁴ — leicht paramagnetisch ist¹⁵. Die Erscheinung eines schwachen Paramagnetismus spricht also keineswegs etwa gegen dimere Formulierung neuer Verbindungen.

Wir danken dem Fonds Boris Kidrič sowie der Universität von Ljubljana für ihre finanzielle Hilfe bei dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ J. V. Brenčič, D. Dobčnik und P. Šegedin, Mh. Chem. **105**, 142 (1974).
- ² D. A. Edwards und G. W. A. Fowles, J. Less-Comm. Metals **4**, 512 (1962).
- ³ K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, S. 151. New York: Wiley-Interscience. 1970.
- ⁴ B. N. Figgis und R. S. J. Nyholm, J. Chem. Soc. **1958**, 4190.

- ⁵ G. B. Allison, I. R. Anderson, W. van Bronswyk und J. C. Sheldon, Austral. J. Chem. **22**, 1097 (1969).
- ⁶ J. V. Brenčič und F. A. Cotton, Inorg. Chem. **9**, 351 (1970).
- ⁷ J. E. Huheey, Inorganic Chemistry, S. 695. New York: Harper and Row. 1972.
- ⁸ Ref. ³, S. 155.
- ⁹ H. Poulet, P. Delorme und J. P. Mathieu, Spectrochim. Acta **20**, 1855 (1964).
- ¹⁰ P. J. Hendra, Spectrochim. Acta **23 A**, 1275 (1967).
- ¹¹ C. H. Perry, D. P. Athans, E. F. Young, J. P. Durig und B. R. Mitchell, Spectrochim. Acta **23 A**, 1137 (1967).
- ¹² Ref. ³, S. 154.
- ¹³ P. W. Selwood, Magnetochemistry, S. 27. New York: Interscience. 1956.
- ¹⁴ J. V. Brenčič und F. A. Cotton, Inorg. Chem. **9**, 346 (1970).
- ¹⁵ J. V. Brenčič und P. Šegedin, unveröffentlicht.

Doz. Dr. J. V. Brenčič
Laboratorium für Anorganische Chemie
Universität Ljubljana
P.O. Box 537
YU-61001 Ljubljana
Jugoslawien