Darstellung und Kristallstruktur von $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$

Preparation and Crystal Structure of $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$

J. Beck*, M. Hengstmann

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen

Z. Naturforsch. **51 b**, 1415–1418 (1996); eingegangen am 6. Mai 1996

Trichlorosulfonium(1+), Tetrachlorooxomolybdate(1-), Crystal Structure, Synthesis

The reaction of sulfur with MoOCl_4 in the presence of a large excess of ICl_3 in a sealed evacuated ampoule at 100 °C yields $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ in the form of yellow-brown, moisture sensitive crystals. The crystal structure determination (monoclinic space group $\text{P2}_1/\text{n}$; lattice constants $a = 971,1(1)$ pm, $b = 926,9(1)$ pm, $c = 1220,6(1)$ pm, $\beta = 112,68(1)^\circ$, $Z = 4$) shows that the title compound consists of square pyramidal $[\text{MoOCl}_4]^-$ anions and trigonal pyramidal $[\text{SCl}_3]^+$ cations. Two $[\text{MoOCl}_4]^-$ anions are linked by asymmetric chlorine bridges and form centrosymmetric dimers $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ with the oxygen atoms located in the trans positions of the chlorine bridges. Two trigonal pyramidal $[\text{SCl}_3]^+$ cations are connected by secondary sulfur chlorine interactions with the $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ anion to form centrosymmetric dimers $([\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4])_2$. The coordination sphere for the sulfur atom is a strongly distorted octahedron with three S-Cl bonds of 199 pm and three weak S-Cl contacts of 304 pm in average length.

Einleitung

Die Stereochemie der Verbindungen von S(IV), Se(IV) und Te(IV) wird wesentlich durch die Anwesenheit des freien Elektronenpaares beeinflusst. SeCl_4 [1] und TeCl_4 [2] bestehen im festen Zustand aus würfelförmigen Tetrameren, in denen die Chalkogenatome drei kurze und drei lange Chalkogen-Chlor-Bindungen bilden. Damit lassen sich die Tetrachloride ionisch als $([\text{ECl}_3]^+[\text{Cl}]^-)_4$ mit $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ formulieren. Inzwischen sind viele Verbindungen bekannt, welche $[\text{EX}_3]^+$ -Kationen ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit Halogenometallat-Anionen enthalten, z. B. $[\text{SeCl}_3]_2[\text{MoCl}_6]$ [3], $[\text{SCl}_3][\text{ICl}_4]$ [4] oder $[\text{SCl}_3][\text{AuCl}_4]$ [5]. Mit $[\text{SeCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ [6] und dem dazu isotypen $[\text{TeCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ [7] sind bereits zwei Verbindungen mit dem zweikernigen $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion beschrieben worden. Die analoge schwefelhaltige Verbindung $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ wurde 1980 erstmals durch die Umsetzung von MoO_3 mit einem SCl_2/Cl_2 -Gemisch erhalten und der ionische Charakter mit ^{35}Cl -NQR-Spektroskopie bewiesen [8, 9]. Durch ein neues Darstellungsverfahren gelangten wir zu Einkristallen und konnten die

Struktur aufklären. Über die Kristallstruktur von $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ wird im folgenden berichtet.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von MoCl_5 und ICl_3 erfolgte aus den Elementen [10]. MoOCl_4 wurde aus MoO_3 und MoCl_5 bei 200 °C in einer evakuierten Ampulle erhalten und von entstandenem MoOCl_3 durch Sublimation in einem Temperaturgefälle von 100 — 70 °C getrennt. Schwefel wurde vor der Umsetzung im Vakuum sublimiert.

Darstellung von $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$

Zur Darstellung von $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ wurden 15 mg (0,5 mmol) Schwefel, 127 mg (0,5 mmol) MoOCl_4 und 233 mg (1,0 mmol) ICl_3 umgesetzt. Die Edukte wurden in einer evakuierten Glasampulle von 150 mm Länge und 14 mm Durchmesser bei 160 °C 4 h zusammengeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle in ein Temperaturgefälle von 100 °C nach 35 °C gebracht, wobei sich die Edukte auf der heißen Seite befanden. Nach 2 d befanden sich in der Mitte der Ampulle eine große Menge MoOCl_4 und in der kalten Spitze eine tiefrote, ölige Flüssigkeit. Dazwischen hatten sich in der Temperaturzone bei 45 °C gelbbraune, sehr hydrolyseempfindliche Kristalle von $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ abgeschieden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Beck.

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte Dezimalstelle.

Summenformel	Cl_7MoOS
Gitterkonstanten	$a = 971,1(1) \text{ pm}$ $b = 926,9(1) \text{ pm}$ $c = 1220,6(1) \text{ pm}$ $\beta = 112,68(1)^\circ$
Zellvolumen	$1013,77 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl d. Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$2,57 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$
Diffraktometer	STOE AED 2
Zahl d. Refl. z. Bestimmung der Gitterkonstanten	72 aus dem Beugungsbereich $19^\circ < 2\theta < 25^\circ$
verwendete Strahlung	$\text{Mo-K}\alpha, \lambda = 71,073 \text{ pm}$
Meßbereich	$3^\circ < 2\theta < 50^\circ$
Abtastung	ω/θ -Abtastung
Zahl der Reflexe gemessen	7094
unabhängig; R_m	1773; 4,1%
Zahl d. verfeinerten Parameter	92
Verhältnis	19,3
Reflexe : Parameter	empirisch durch ψ -abgetastete Reflexe, $\mu = 32,8 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	$wR(F^2) = 4,4\%$ $R(\text{IF}) = 3,9\%$ $R(\text{IF}) = 2,0\%$ für 1384 Reflexe mit $F_o > 4\sigma F_o$
Gütefaktoren	+0,36/-0,30
Maximale und minimale Restelektronendichte $[\text{e}/10^6 \text{ pm}^3]$	

Kristallstrukturbestimmung

Ein Einkristall der Abmessungen $0,16 \times 0,25 \times 0,18 \text{ mm}^3$ wurde wegen der hohen Hydrolyseempfindlichkeit unter Argon in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Buerger-Präzessionsaufnahmen zeigten die monokline Gittersymmetrie, die systematischen Auslöschungen führten zur Raumgruppe $P2_1/n$. Die angenäherten Ortsparameter aller Atome konnten durch Direkte Methoden [11] erhalten werden, das so erhaltene Strukturmodell wurde mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome verfeinert [12]. Einzelheiten zur Messung am Einkristalldiffraktometer und die kristallographischen Daten finden sich in Tab. I. Weitere Kristallstrukturdaten wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76334 Eggenstein-Leopoldshafen hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405421 angefordert werden.

Tab. II. Atomkoordinaten und Koeffizient B_{eq} [10^4 pm^2] des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors der Atome von $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte Dezimalstelle.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Mo	0,84781(3)	0,16224(3)	0,50287(2)	2,26(1)
S	0,70199(9)	-0,26589(9)	0,48512(7)	2,34(2)
Cl(1)	0,85162(9)	-0,04639(8)	0,38227(7)	2,41(1)
Cl(2)	0,80539(9)	-0,00056(9)	0,63962(7)	2,75(2)
Cl(3)	0,9337(1)	0,3275(1)	0,65601(8)	3,97(2)
Cl(4)	0,95870(9)	0,29755(9)	0,39545(8)	2,96(2)
Cl(5)	0,6696(1)	-0,3657(1)	0,61775(8)	3,72(2)
Cl(6)	0,5044(1)	-0,1722(1)	0,40064(8)	4,01(2)
Cl(7)	0,6956(1)	-0,4251(1)	0,37627(9)	4,17(2)
O	0,6745(3)	0,2124(3)	0,4303(2)	3,81(5)

Ergebnisse und Diskussion

Synthese von $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$

Elementarer Schwefel wird von MoOCl_4 gemäß Gl. (1) in die Oxidationsstufe +I überführt.

Man beobachtet die Bildung von S_2Cl_2 und MoOCl_3 [13]. Um Schwefel in die Oxidationsstufe +IV zu überführen, wurde die Reaktion in Gegenwart eines großen Überschusses an ICl_3 durchgeführt. Bereits bei Raumtemperatur konnte die Bildung von flüssigem S_2Cl_2 und ICl gemäß Gl. (2) beobachtet werden. Während der Erhöhung der Temperatur auf 160°C unterliegt überschüssiges ICl_3 dem Zerfall in ICl und Cl_2 gemäß Gl. (3). Die dadurch in der Ampulle vorliegende Cl_2 -Atmosphäre führt zur Chlorierung des S_2Cl_2 zu SCl_2 gemäß Gl. (4). SCl_2 reagiert mit Cl_2 und MoOCl_4 zu $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ gemäß Gl. (5).

ICl und überschüssiges SCl_2 kondensieren in der kalten Ampullenspitze als tiefrote, ölige Flüssigkeit. Am Rande dieser Flüssigkeit, in der Temperaturzone bei 45°C wachsen gelbbraune Kristalle von $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$, die von feuchter Luft sofort hydrolysiert werden.

Die Kristallstruktur von $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$

Die Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren der Atome sind in Tab. II zusammengestellt, die

Tab. III. Bindungsabstände [pm] und -winkel $[\circ]$ in $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte Dezimalstelle.

Abstände

Mo - Cl(1)	243,9(1)	S - Cl(5)	199,2(1)
Mo - Cl(2)	240,1(1)	S - Cl(6)	199,3(1)
Mo - Cl(3)	230,9(1)	S - Cl(7)	197,0(1)
Mo - Cl(4)	235,4(1)	S - Cl(1)	303,9(1)
Mo - Cl(1) ¹	291,3(1)	S - Cl(2)	302,5(1)
Mo - O	163,8(2)	S - Cl(4) ¹	306,0(1)

Winkel

Cl(1) - Mo - O	98,6(1)	Cl(5) - S - Cl(6)	101,57(5)
Cl(2) - Mo - O	98,0(1)	Cl(5) - S - Cl(7)	103,09(6)
Cl(3) - Mo - O	103,0(1)	Cl(6) - S - Cl(7)	101,74(6)
Cl(4) - Mo - O	98,2(1)	Mo - Cl(1) - S	99,24(3)
Cl(1) ¹ - Mo - O	174,2(1)	Mo - Cl(2) - S	100,50(3)
Mo - Cl(1) - Mo ¹	104,32(3)	Mo - Cl(4) ¹ - S	108,87(3)

Abb. 1. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$.

wichtigsten Abstände und Winkel enthält Tab. III. Die Struktur von $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ besteht aus $[\text{SCl}_3]^+$ -Kationen und $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen. Abb. 1 zeigt eine stereoskopische Ansicht der Elementarzelle. Im Anion liegen quadratisch-pyramidale $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen vor, die über asymmetrische Mo-Cl-Mo-Brücken zu zentrosymmetrischen Dimeren assoziiert sind. Die terminalen Sauerstoffatome sind dabei trans-ständig zu den längeren Chlorbrücken. Damit entspricht das dimere $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion in seinem Aufbau den Anionen in $[\text{ECl}_3][\text{MoOCl}_4]$ mit E = Se [6], Te [7] und $\text{E}_4[\text{MoOCl}_4]_2$ mit E = Se [13], Te [14]. Auffällig ist, daß sich die Mo-Cl-Bindungen in $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ mit 230,9, 235,4, 240,1 und 243,9 pm deutlich voneinander unterscheiden, während sie in der analogen tellurhaltigen Verbindung mit 237,0 bis 237,9 pm

Abb. 2. Das zentrosymmetrische Ionentripel $([\text{SCl}_3]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8])$ in der Struktur von $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% [18].

Abb. 3. Vergleich der Oktaederverknüpfungen in den Strukturen von $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ (links) und $[\text{ECl}_3][\text{MoOCl}_4]$ mit E = Se, Te (rechts). Während in $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ zwei SCl_6 -Oktaeder (weiß) über Kantenverknüpfungen mit dem zentrosymmetrischen $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion (schraffiert) molekulare Einheiten $([\text{SCl}_3]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8])$ bilden, verbindet in $[\text{ECl}_3][\text{MoOCl}_4]$ (E = Se, Te) jedes ECl_6 -Oktaeder (weiß) über Kanten- und Eckenverknüpfungen zwei $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen, was zur Ausbildung einer polymeren, zweidimensionalen Verknüpfung dieser Baugruppen führt.

und in der analogen selenhaltigen Verbindung mit 237,1 bis 237,8 pm nahezu gleich groß sind. Diese Unterschiede in den Bindungslängen lassen sich auf verschiedene Kation-Anion-Wechselwirkungen zurückführen.

Das $[\text{SCl}_3]^+$ -Kation hat eine trigonal-pyramidale Gestalt mit S-Cl-Bindungslängen von 197,0, 199,2 und 199,3 pm. Jeweils trans-ständig zu diesen kurzen Bindungen sind an das Schwefelatom drei weitere Cl-Atome mit deutlich längeren S-Cl-Abständen gebunden, die mit 302,5, 303,9 und 306,0 pm aber noch kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Schwefel und Chlor von 355 pm [16] sind. Durch diese sekundären Bindungen ergibt sich am Schwefel eine für $[\text{EX}_3]^+$ -Kationen

(E = S, Se, Te; X = F, Cl, Br, I) charakteristische, verzerrt oktaedrische 3+3-Koordination. Für die Verzerrung ist das freie Elektronenpaar des vierwertigen Chalkogens verantwortlich, das auf diejenige Fläche des Koordinationsoktaeders weist, die weiter vom Zentralatom entfernt ist [17]. Sechs Cl-Atome jedes einzelnen $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ions koordinieren zwei $[\text{SCl}_3]^+$ -Ionen, so daß sich ein diskretes Ionentripel ($[\text{SCl}_3]_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]$) ergibt (Abb. 2). Da alle Zentralatome oktaedrisch umgeben sind, läßt sich diese Gruppe auch als Einheit von vier kantenverknüpften Oktaedern beschreiben (Abb. 3).

$[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ kristallisiert nicht isotyp zu $[\text{SeCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ [6] und $[\text{TeCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ [7], obwohl auch diese $[\text{EX}_3]^+$ -Kationen (E = Se, Te) und $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen enthalten. Während in $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ die $[\text{SCl}_3]^+$ -Gruppen drei längere Chalkogen-Halogen-Kontakte lediglich zu einem $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion bilden, verknüpfen die Chalkogenatome in $[\text{SeCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ und $[\text{TeCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ zwei benachbarte $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen, was zur Ausbildung einer Schichtstruktur führt, die sich von einer dichtesten Kugelpackung aus Chlorid- und Oxidionen mit einer Besetzung von einem Viertel der Oktaederlücken ableiten läßt [7]. Die Verknüpfung eines $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anions mit benachbarten $[\text{EX}_3]^+$ -Ionen (E = Se, Te) zeigt ebenfalls Abb. 3. In $[\text{EX}_3][\text{MoOCl}_4]$ (E = Se, Te) haben alle vier an das Molybdän

gebundenen Cl-Atome die Koordinationszahl 2. In $[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ nehmen diese Chloratome unterschiedliche Koordinationszahlen an. Der mit 230,9 pm kurze Mo-Cl(3)-Abstand und der O-Mo-Cl(3)-Bindungswinkel von $103,0^\circ$ zeigen ein endständiges Cl-Atom an und sind vergleichbar mit den entsprechenden Werten des isolierten $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Anions in $[\text{AsPh}_4][\text{MoOCl}_4]$ (Mo-Cl 233 pm; O-Mo-Cl 105°) [15]. Die Chloratome Cl(2) und Cl(4) haben neben ihrer Bindung zum Mo-Atom jeweils noch einen längeren S-Cl-Kontakt, demnach entsprechen die Bindungslängen Mo-Cl(2) 240,1 pm und Mo-Cl(4) 235,4 pm denen in $[\text{ECl}_3][\text{MoOCl}_4]$, (E = Se, Te). Am längsten ist mit 243,9 pm die Bindung vom Molybdän zum dreifach koordinierten Cl(1)-Atom, das als Brückenatom zwei Mo-Atome miteinander verbindet und zusätzlich einen längeren S-Cl-Kontakt aufweist.

$[\text{SCl}_3][\text{MoOCl}_4]$ ist mit seiner aus molekularen Einheiten aufgebauten Struktur eher mit $[\text{SCl}_3][\text{ICl}_4]$ [4] und $[\text{SCl}_3][\text{AuCl}_4]$ [5] zu vergleichen, die ebenfalls aus molekularen Ionenassoziaten aufgebaut sind.

Dank

Der Fonds der Chemischen Industrie und die deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützten diese Arbeiten in dankenswerter Weise.

- [1] R. Kniep, L. Korte, D. Mootz, Z. Kristallogr. **156**, 75 (1981); Z. Naturforsch. **36b**, 1660 (1981).
- [2] B. Buss, B. Krebs, Angew. Chem. **82**, 446 (1979).
- [3] J. Beck, P. Biedenkopf, K. Müller-Buschbaum, J. Richter, K.-J. Schlitt, Z. Anorg. Allg. Chem. **622**, 292 (1996).
- [4] A. J. Edwards, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1978**, 1723.
- [5] P. G. Jones, D. Jentsch und E. Schwarzmann, Acta Crystallogr. **C44**, 210 (1983).
- [6] A. Gleizes, J. Galy, C. R. Acad. Sci. **286C**, 29 (1978).
- [7] J. Beck, Z. Naturforsch. **46b**, 183 (1991).
- [8] L. Kolditz, T. Moya, U. Calow, E. A. Kravchenko, J. A. Busalev, Z. Chem. **21**, 38 (1981).
- [9] L. Kolditz, T. Moya, U. Calow, E. A. Kravchenko, R. Stösser, Z. Chem. **24**, 51 (1984).
- [10] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3 Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart (1981).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS86, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen (1986).
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXL93, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen (1993).
- [13] J. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 131 (1995).
- [14] J. Beck, Z. Naturforsch. **45b**, 1610 (1990).
- [15] C. D. Garner, L. H. Hill, F. E. Mabbs, D. L. McFadden, A. T. McPhail, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1977**, 853.
- [16] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- [17] R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, Progr. Inorg. Chem. **34**, 65 (1986).
- [18] C. K. Johnson, ORTEP, A Thermal-Ellipsoid Plot Program, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1965).