

KURT DEHNICKE

Vanadiumdioxidchlorid, VO_2Cl ¹⁾

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

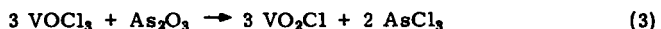
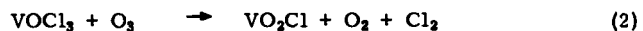
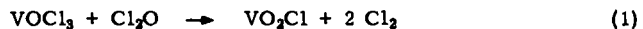
(Eingegangen am 5. Juni 1964)

VOCl_3 reagiert sowohl mit Cl_2O als auch mit Ozon zu VO_2Cl , dessen Darstellung und Eigenschaften beschrieben werden. Nach dem IR-Spektrum enthält VO_2Cl Vanadium-Sauerstoff-Doppelbindungen. Mit Pyridin entsteht das Addukt $\text{VO}_2\text{Cl} \cdot 1\frac{1}{2}$ Pyridin.

Gasförmiges Dichlormonoxid reagiert mit einigen wasserfreien Chloriden, z. B. TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 etc. unter Bildung definierter Oxidchloride, wobei das treibende Moment dieser Reaktionen auf den Red-Ox-Ausgleich zwischen Cl^\ominus der Metallchloride und Cl^\oplus des Cl_2O zurückgeführt werden kann²⁾. Auch Ozon reagiert mit einigen Metallhalogeniden unter Oxidhalogenidbildung³⁾. Von der Übertragung dieser Reaktionen auf VOCl_3 soll nunmehr berichtet werden.

Beim Einleiten eines mit Sauerstoff verdünnten Cl_2O -Gasstromes in VOCl_3 bei Raumtemperatur fallen tief orangefarbene Kristalle der Zusammensetzung VO_2Cl aus. Die Reaktion verläuft exotherm und nach der Bruttoreaktionsgleichung (1).

Das Produkt erhält man auch durch Einleiten von Ozon in siedendes VOCl_3 als mikrokristallines Pulver (Gl. 2). Schließlich wurde kürzlich von P. EHRlich und W. ENGEL⁴⁾ die Darstellung aus VOCl_3 und As_2O_3 beschrieben, so daß nunmehr drei Verfahren zur Herstellung von VO_2Cl bekannt sind (Gl. 3):



Der Reaktionsmechanismus der Umsetzung mit Cl_2O ist schon diskutiert worden²⁾. Umsetzungen von Ozon mit Halogeniden verlaufen langsamer, so daß etwas höhere Temperaturen erforderlich sind. Dafür ist neben der gegenüber einer O—Cl-Bindung geringeren Polarität einer O—O-Bindung im Ozon sicher auch der größere Bindungswinkel der O_3 -Molekel (116°) gegenüber Cl_2O (111°) verantwortlich zu machen. Für die primäre Bildung einer Donator-Acceptorbindung zwischen dem Zentralatom und der Ozonmolekel (Gl. 4) kommt daher in erster Linie eines der beiden endständigen Sauerstoffatome in Betracht. Die Adduktbildung lockert die Metall-Chlorbindungen, so daß im nächsten Reaktionsschritt ein Cl^\ominus -Ion abgespalten werden kann, wobei gleichzeitig ein unbeständiges Ozonidchlorid gebildet werden kann. Dieses zerfällt schließlich spontan unter O_2 - und Cl^\ominus -Abspaltung. Der letzte Schritt dieses Mechanismus wird gestützt durch die Beobachtung des thermischen Zerfalls einer analogen — isolierbaren — Verbindung, des VOCl_2N_3 , der unter N_2 - und Cl_2 -Entwicklung zu VON führt⁵⁾:

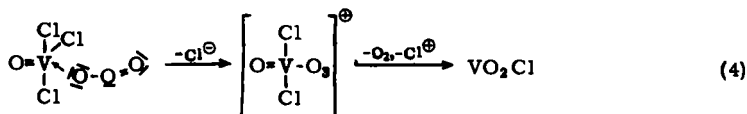
¹⁾ Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung München 1961; *Angew. Chem.* **73**, 535 [1961].

²⁾ K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* **309**, 266 [1961]; **308**, 72 [1961]; **312**, 237 [1961].

³⁾ K. DEHNICKE, *Angew. Chem.* **75**, 419 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 325 [1963].

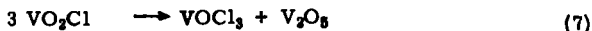
⁴⁾ *Z. anorg. allg. Chem.* **322**, 217 [1963].

⁵⁾ K. DEHNICKE, *Angew. Chem.* **75**, 1110 [1963].



Vanadiumdioxidchlorid bildet sehr hygroskopische, orangefarbene Kristalle, die in schwach polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Essigsäure-äthylester und POCl₃ ohne Zersetzung löslich sind. In Diäthyläther löst sich VO₂Cl wenig. Die Lösungen des VO₂Cl sind tief granatrot; sie erinnern damit an das Verhalten von VOCl₃ in solchen Lösungsmitteln, für die H.-L. KRAUSS⁶⁾ charge-transfer-Charakter annimmt.

Gechlornte Kohlenwasserstoffe reagieren mit VO₂Cl unter Rückbildung von VOCl₃, z. B. CCl₄ langsam bereits bei Raumtemperatur (Gl. 6). Nach der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in POCl₃ liegt VO₂Cl monomer vor. Bei 150° beginnt die thermische Zersetzung nach (7).



IR-SPEKTRUM

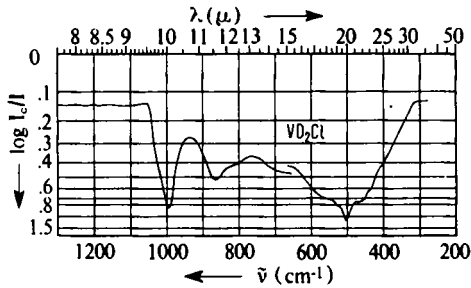
Wegen der Farbe des VO₂Cl gelang es nicht, ein Ramanspektrum aufzunehmen. Da für die in Frage kommenden Symmetrieklassen C_s und C_{2v} (Pyramide bzw. planar) alle Frequenzen IR-aktiv sind, kann zumindest im Valenzschwingungsbereich allein aus dem IR-Spektrum eine befriedigende Zuordnung vorgenommen werden.

Eine Unterscheidung zwischen den Symmetrieklassen C_s und C_{2v} ist nach der Zahl der Schwingungen (C_s: 3ν + 3δ, C_{2v}: 3ν + 2δ + 1γ) nicht möglich. Da jedoch für das fünfwertige Vanadium mit insgesamt 9 Orbitalen (3d⁵4s4p³) eine planare Konfiguration unwahrscheinlich ist, soll die Zuordnung des IR-Spektrums (Abbild.) nach der Symmetrie C_s vorgenommen werden. Die Tab. enthält auch die Zuordnungen für TiOCl₂, für das dieselben Überlegungen gelten.

Zuordnungen der IR-Absorptionsbanden von VO₂Cl und TiOCl₂ (cm⁻¹)

Klasse	VO ₂ Cl Schwingungstyp	Frequenz	TiOCl ₂ Schwingungstyp	Frequenz	
A''	δVOCl	—	δTiOCl	300	(ss)
A'	δVOCl	—	δTiOCl	—	
A'	δVO ₂	455 Sch (s)	δTiCl ₂	—	
A'	νVCl	500 (st)	νTiO	834	(s)
A'	ν _s VO ₂	855 (m)	ν _s TiCl ₂	407 Sch (m)	
A''	ν _{as} VO ₂	990 (st)	ν _{as} TiCl ₂	430	(sst)

⁶⁾ H.-L. KRAUSS und G. GNATZ, Chem. Ber. 95, 1023 [1962].



IR-Spektrum von VO_2Cl (in Nujol), im Bereich $7.5\text{--}15\ \mu$ mit NaCl -, zwischen 15 und $36\ \mu$ mit CsBr -Optik aufgenommen. Perkin-Elmer-Modell 21

Die auffällig hohe Lage der asymmetrischen VO_2 -Valenzschwingung bei $990/\text{cm}$ deutet auf einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter hin. Bei VOCl_3 liegt die $\text{V}=\text{O}$ -Valenzschwingung nur wenig höher bei $1035/\text{cm}^{\text{7)}$. Die symmetrische VO_2 -Valenzschwingung, deren Zuordnung auf Grund der geringeren Intensität gesichert ist, liegt in dem Bereich, in dem auch die TiO -Valenzschwingung des in Lösungen ebenfalls monomeren TiOCl_2 angetroffen wird ($855/\text{cm}$ bzw. $834/\text{cm}$). Wegen dieser Lage wurde der TiO -Bindung im TiOCl_2 bereits früher ein merklicher Doppelbindungsanteil zugesprochen²⁾. Bemerkenswert erscheint die Lage der $\text{V}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung bei $500/\text{cm}$, die damit praktisch unverändert gegenüber der asymmetrischen VCl_3 -Valenzschwingung in VOCl_3 auftritt. Da man bereits frühzeitig aus Elektronenbeugungsmessungen einen gewissen Mehrfachbindungscharakter der $\text{V}-\text{Cl}$ -Bindungen ($1^{1/4}$) abgeleitet hat⁸⁾, sollte ein solcher Effekt auch im VO_2Cl , vermutlich sogar noch stärker, auftreten. Damit wäre eine Erklärung für das Ausbleiben einer Frequenzänderung dieser Schwingung nach kleineren Wellenzahlen gegeben.

Obwohl die Zuordnung des IR-Spektrums sowie das Löslichkeitsverhalten des VO_2Cl eine Inselstruktur mit der Koordinationszahl 3 wahrscheinlich machen, soll für den festen Zustand eine gewisse Assoziation nicht a priori ausgeschlossen werden. In Betracht kommen dabei allerdings nur Chlorbrücken, weil die Kontur der $\text{V}-\text{Cl}$ -Valenzschwingungsbande als einzige einen gewissen Hinweis auf eine Assoziation geben könnte. Demgegenüber bieten die Kontur sowie die Lage der beiden VO_2 -Valenzschwingungen keinen Anlaß zur Diskussion von Brückenbindungen.

REAKTION VON VO_2Cl MIT PYRIDIN

Die Konstitution des VO_2Cl mit seiner kleinen Koordinationszahl und seinem ausgeprägten Molekülcharakter ließ es erwarten, daß sich mit Lewis-Basen Additionsverbindungen bilden. Mit überschüssigem, wasserfreiem Pyridin entsteht in exothermer Reaktion ein dunkelbraunes Addukt $\text{VO}_2\text{Cl} \cdot 1\frac{1}{2}$ Pyridin, das kristallin, hygroskopisch und in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich ist.

Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU danke ich für seine stete Förderung.

⁷⁾ H. J. EICHHOFF und F. WEIGEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **275**, 267 [1954].

⁸⁾ K. J. PALMER, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 2360 [1938].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. VO_2Cl aus VOCl_3 und Cl_2O : In einen mit weitem Einleitungsrohr versehenen 250-ccm-Zweihalskolben destilliert man nach Spülen mit trockenem Stickstoff VOCl_3 und leitet anschließend einen mit Sauerstoff verdünnten Cl_2O -Strom ein. Nach einiger Zeit entsteht unter geringer Erwärmung ein orangefarbener Kristallbrei. Man setzt die Cl_2O -Zufuhr so lange fort, bis die Menge der entstandenen Kristalle ein weiteres Einleiten verhindert, filtriert dann unter völligem Feuchtigkeitsausschluß, wäscht mit Pentan und trocknet i. Vak. Ausb., bez. auf Cl_2O , praktisch quantit., bez. auf VOCl_3 bis zu 60% d. Th.

2. VO_2Cl aus VOCl_3 und Ozon: In einem mit Rückflußkühler und Einleitungsrohr versehenen Dreihalskolben wird unter Feuchtigkeitsausschluß VOCl_3 vorgelegt. Anschließend leitet man das O_3/O_2 -Gemisch nach Trocknen über Phosphorpentoxid in das siedende VOCl_3 bis zur beginnenden Trübung ein (Sättigung an VO_2Cl), läßt dann abkühlen, filtriert unter trockenem Stickstoff, wäscht mit Pentan und trocknet i. Vak. Ausb., bez. auf O_3 , quantit., bez. auf VOCl_3 bis zu 80% d. Th.

Analysen: Chlorid wurde potentiometrisch nach Hydrolyse bei Anwesenheit von Fe^{2+} (um Oxydation zu Cl_2 zu verhindern), Vanadium oxydimetrisch mit $n/10$ FeSO_4 unter Verwendung von Diphenylaminsulfonsäure als Red-Ox-Indikator bestimmt.

VO_2Cl (118.4) Ber. V 43.01 Cl 29.94

Gef. V 43.4 Cl 29.3 Mol.-Gew. 121 (kryoskop. in POCl_3)

Das mit Cu-K_α -Strahlung aufgenommene Debye-Scherrer-Diagramm zeigt folgende Θ -Werte: 7.7° st, 10.6° sst, 13.4° st, 16.5° st, 20.6° ss, 26.1° m, 28.0° s. d_4^{20} 2.29 (pyknometr.).

3. $\text{VO}_2\text{Cl} \cdot 1\frac{1}{2}$ Pyridin: Man destilliert auf etwa 1 g VO_2Cl in einem mit einigen Glaskugeln beschickten dickwandigen, verschließbaren Schüttelgefäß unter Kühlung etwa 5 ccm reines, über BaO dest. Pyridin. Nach dem Temperatúrausgleich schüttelt man 1 Stde. auf der Maschine, flockt die Additionsverbindung durch Zusatz einiger ccm CCl_4 aus, filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß, wäscht mit CCl_4 und trocknet i. Vak. Ausb. 90% d. Th. Analysen: V und Cl wurden wie vorstehend, Pyridin nach KJELDAHL mit $n/10$ NaOH gegen Dimethylgelb/Methylenblau bestimmt.

$\text{VO}_2\text{Cl} \cdot 1\frac{1}{2} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (237.1) Ber. V 19.08 Cl 14.96 Pyr 50.05 Gef. C 18.9 Cl 14.7 Pyr 51.1

Θ -Werte im Debye-Scherrer-Diagramm (Cu-K_α -Strahlung): 9.9° m, 12.0° s, 12.7° st, 15.0° s, 16.2° m, 18.3° s, 20.3° s, 23.1° s, 26.7° s.