

241. Verdampfung von Kupfer(II)chlorid und Struktur des Dampfes untersucht mit UV./VIS.- und Raman-Spektroskopie

von Falko Dienstbach, Franz Peter Emmenegger und Carl Wilhelm Schlöpfer

Institut für anorganische und analytische Chemie

Universität Fribourg, CH-1700 Fribourg

(13.VII.77)

Summary

The vapour pressure of CuCl_2 and the dimerization of $\text{CuCl}_2(\text{g})$ have been investigated by optical spectroscopy in the range 420–650 °C, $p_{\text{Cl}_2} = 0.5\text{--}5$ atm.

The enthalpy of dimerization of $\text{CuCl}_2(\text{g})$ was determined by visible and by Raman spectroscopy and good agreement was found (-154 kJmol $^{-1}$ and -143 kJmol $^{-1}$). $\text{CuCl}_2(\text{g})$ shows two totally symmetric Raman modes (373 and 127 cm^{-1}) indicating that, at least at elevated temperatures, $\text{CuCl}_2(\text{g})$ is not a linear molecule. The optical spectra of $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ and $\text{CuLCl}_5(\text{g})$ ($\text{L} = \text{Ga}, \text{In}$) are very similar supporting a CuCl_3 -chromophore in both cases.

The formerly proposed structure of $\text{CuL}_2\text{Cl}_8(\text{g})$ ($\text{L} = \text{Al}, \text{Ga}$) contains bridging and terminal chlorides, structural elements also present in $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$. In agreement with the proposed structure $\nu_{\text{Cu-Cl}_{\text{term}}}$ is identical in $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ and $\text{CuL}_2\text{Cl}_8(\text{g})$, while $\nu_{\text{Cu-Cl}_{\text{bridg}}}$ is at lower energies (20–30 cm^{-1}) in $\text{CuL}_2\text{Cl}_8(\text{g})$ than in $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$.

1. Einführung. – CuCl_2 zersetzt sich bei höheren Temperaturen in CuCl und Cl_2 , und CuCl erniedrigt den Schmelzpunkt von CuCl_2 . Somit hängt der Schmelzpunkt einer CuCl_2 -Probe vom äusseren Chlordruck ab. Nach einer Extrapolation zu hohen Cl_2 -Drucken (Biltz & Fischer [1]) würde reines CuCl_2 bei 630 °C schmelzen. Es ist darum nicht erstaunlich, dass sich in der Literatur anscheinend nur eine Angabe über den Dampfdruck von geschmolzenem Kupferchlorid findet [2]. Der Dampfdruck von festem CuCl_2 in einer Cl_2 -Atmosphäre wurde von Hammer & Gregory [3] und Tarasenkova *et al.* [4] gemessen. Das Dissoziationsgleichgewicht (1)



ist von Leroi *et al.* [6] durch Vergleich mit andern Übergangsmetallchloriden geschätzt worden.

Zur Interpretation von Messungen im System $\text{CuCl}_2(\text{s,l})/\text{LCl}_3(\text{g})$ ($\text{L} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) [7] [8] benötigen wir den CuCl_2 -Druck einer $\text{CuCl}_2/\text{CuCl}$ -Schmelze und die Dimerisierungskonstante von $\text{CuCl}_2(\text{g})$. Die genauere Kenntnis der Dimerisierung von

$\text{CuCl}_2(\text{g})$ ist auch darum wünschenswert, weil im $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ das Kupfer sicher dreifach koordiniert ist [6], und diese Molekel darum - spektroskopisch - eine interessante Vergleichssubstanz für $\text{CuAl}_2\text{Cl}_8(\text{g})$ und $\text{CuGa}_2\text{Cl}_8(\text{g})$ ist, die ebenfalls dreifach koordiniertes Kupfer enthalten dürften [7].

2. Dampfdruck und Dimerisierung von Kupferchlorid. - 2.1. *UV./VIS.-Spektroskopie.* Tabelle 1 enthält die experimentellen Grössen der Proben, mit denen optisch der Dampfdruck von $\text{CuCl}_2(\text{s,l})$ und die Dimerisierung von $\text{CuCl}_2(\text{g})$ gemessen wurde. Technische Details der Probenbereitung, der Messung und der Analyse finden sich bei [8] und [9].

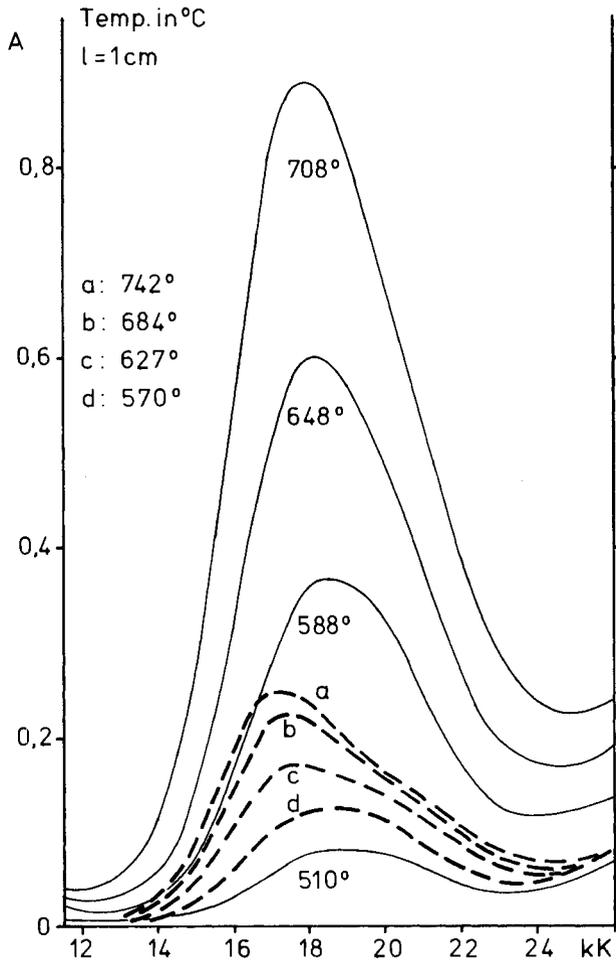


Fig. 1. Durchgezogene Linien: Spektrum des Gleichgewichtsgases (viel Cu_2Cl_4 wenig CuCl_2) über kondensiertem Kupfer(II)chlorid in einer Chlor-Atmosphäre (Probe Nr. 6)

Unterbrochene Linien: Zunahme der Absorption und Verschiebung des Absorptionsmaximums infolge der Dissoziation von Cu_2Cl_4 beim Erhitzen von gasförmigem Kupfer(II)chlorid in Chlor (Probe Nr. 7)

Tabelle 1. Experimentelle Parameter der CuCl_2 -Proben

Probe Nr.	V [cm ³]	CuCl_2 [mg]	l [cm]	Smp. [°C]	Cl_2 [atm]
1	34,60	0,4090	10	510	$7,3 \cdot 10^{-4} \cdot \text{K}$
2	31,76	0,0510	10	subl.	$\sim 7 \cdot 10^{-4} \cdot \text{K}$
3	32,08	0,1372	10	subl.	$\sim 7 \cdot 10^{-4} \cdot \text{K}$
4	~ 17	Überschuss	5	550	$3,1 \cdot 10^{-3} \cdot \text{K}$
5	15,32	1,6756	5	553	$4,3 \cdot 10^{-3} \cdot \text{K}$
6	17,58	1,4069	5	535	$1,9 \cdot 10^{-3} \cdot \text{K}$
7	17,29	0,1946	5	subl.	$1,9 \cdot 10^{-3} \cdot \text{K}$
8	$\sim 34,8$	Überschuss	10	510	$7,3 \cdot 10^{-4} \cdot \text{K}$

In Übereinstimmung mit der Annahme von *DeKock & Gruen*, dass $\epsilon_{\text{CuCl}_2} > \epsilon_{\text{Cu}_2\text{Cl}_4}$ [5], finden wir, dass die Absorption von Proben, die nur gasförmiges CuCl_2 enthalten, mit steigender Temperatur zunimmt (Fig. 1) und dass zudem sich das Absorptionsmaximum mit steigender Temperatur gegen kleinere Wellenzahlen verschiebt (Fig. 1). Dass diese Verschiebung von der Dissoziation von $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ herrührt, stimmt mit Beobachtungen in den Systemen $\text{CuCl}_2/\text{LCl}_3$ (L = Ga, In [8] [23]) überein, wo das Absorptionsmaximum des CuCl_3 -Chromophors von $\text{CuLCl}_5(\text{g})$ bei 20 kK liegt, das Absorptionsmaximum von $\text{CuCl}_2(\text{g})$ aber bei 17,25 kK [8].

In Probe 2 erreicht die Absorption der 17,25 kK-Bande oberhalb 700 °C einen konstanten Wert, und da diese Probe sehr wenig Kupferchlorid enthält, darf man annehmen, dass oberhalb von 700 °C kein dimeres $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ mehr vorhanden sei. Nimmt man weiter an, dass der Zerfall von $\text{CuCl}_2(\text{g})$ in Cl_2 und $\text{CuCl}(\text{g})$ (welche beide bei 17,25 kK nicht absorbieren) durch das vorgegebene Cl_2 verhindert werde (wofür die konstante Absorption bei $T > 700$ °C spricht), so berechnet man aus dieser Probe $\epsilon_{\text{CuCl}_2; 17,25 \text{ kK}} = 3250 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, in guter Übereinstimmung mit der Angabe von *DeKock & Gruen* [5]. Die Proben 1, 3 und 7 enthalten wesentlich mehr Kupferchlorid als Probe 2 und damit auch einen höheren Anteil von $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$. Aus Absorptionsmessungen an diesen drei Proben wurde die Dissoziationskonstante K_{diss} (Gl. (1) und (2)) und der Extinktionskoeffizient ϵ_d erhalten. Da die drei Gleichungen (2), (3) und (4)

$$K_{\text{diss}} = \frac{(p_{\text{CuCl}_2})^2}{p_{\text{Cu}_2\text{Cl}_4}} = \frac{(p_m)^2}{p_d} \quad (2)$$

$$A_{\text{tot}} = A_{\text{CuCl}_2} + A_{\text{Cu}_2\text{Cl}_4} = \frac{p_m}{R \cdot T} \cdot \epsilon_m + \frac{p_d}{R \cdot T} \epsilon_d \quad (3)$$

$$n_{\text{CuCl}_2, \text{tot}} \cdot \frac{R \cdot T}{V} = p_m + 2 \cdot p_d \quad (4)$$

n = Molzahl; A = Absorption; Indizes: m, d = monomeres, dimeres CuCl_2 .

vier Unbekannte enthalten ($K_{\text{diss}}, p_m, p_d, \epsilon_d$) benötigt man für ihre Lösung die Messresultate zweier verschiedener Proben bei der gleichen Temperatur. Aus den drei Proben 1, 3 und 7 erhielten wir nach einer Ausgleichsrechnung das Spektrum

von $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ der *Figur 2* und die Temperaturabhängigkeit von K_{diss} , wobei wir für die Entropie und die spezifische Wärme der Dissoziationsreaktion Erfahrungswerte analoger Reaktionen von *Schäfer & Binnewies* [10] verwendeten ($\Delta S_{298} = 134 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (32 e. u.); $\Delta c_p = -8,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (-2 e. u.)) und nicht die Werte aus der linearen Regression von $\log K_{\text{diss}} = f(1/T)$.

$$\log K_{\text{diss}} = 6,56 \pm 0,5 - (8050 \pm 450)/T \quad (5)$$

Unser Resultat stimmt mit der Schätzung $\log K_{\text{diss}} = 7,0 - 8090/T$ von *Leroi et al.* [6] gut überein, und die beobachtete Dissoziationsenthalpie von $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$, $154 \pm 9 \text{ kJmol}^{-1}$ (37 kcal mol^{-1}), ist sehr ähnlich den Werten anderer Übergangsmetallchloride.

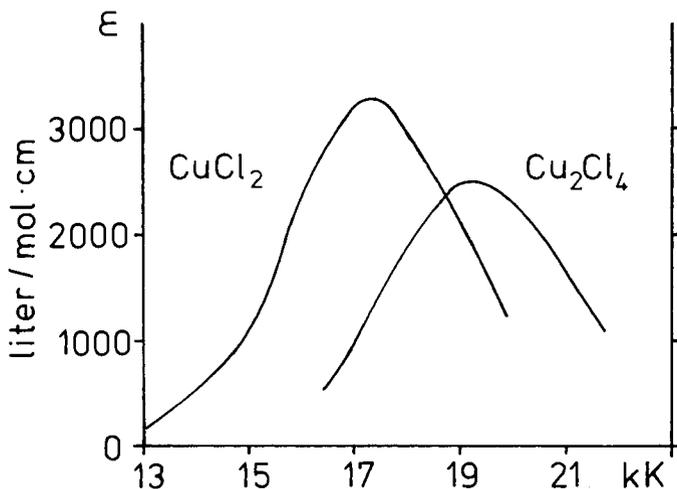


Fig. 2. Vis.-Spektren von $\text{CuCl}_2(\text{g})$ und $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$

Für den Dampfdruck von $\text{CuCl}_2(\text{s})$ finden wir aus allen Proben (*Fig. 3*)

$$\log p [\text{atm}] = 10,14 (\pm 0,33) - 10020 (\pm 253)/T \quad (6)$$

in guter Übereinstimmung mit *Hammer & Gregory* ($\log p = 10,06 - 10119/T$) [3]. Mit etwa 192 kJmol^{-1} (46 kcal mol^{-1}) ist die Sublimationsenthalpie von CuCl_2 für ein Übergangsmetallchlorid auffällig klein. Für den Partialdruck von monomerem Kupferchlorid über dem Festkörper erhält man durch Kombination von Gl. (5) und (6)

$$\log p_m [\text{atm}] = 8,72 - 9470/T \quad (7)$$

Der CuCl_2 -Druck über einer $\text{CuCl}_2/\text{CuCl}$ -Schmelze (*Fig. 3*) wird aus Absorptionsmessungen der Proben 4, 5, 6 und 8 berechnet. Der CuCl_2 -Druck hängt wie eingangs erwähnt von der Zusammensetzung der Schmelze und damit vom äusseren Cl_2 -Druck ab. Für unsere Messungen wurde der Cl_2 -Druck bei Temperaturen, wo CuCl_2 noch keinen merklichen Dampfdruck hat, aus der Absorption von Cl_2 bei 25 kK bestimmt. Im Bereich unserer Messungen, $p_{\text{Cl}_2} = 0,5 - 5 \text{ atm}$,

$T = 800\text{--}950\text{ K}$, kann der Dampfdruck von Kupfer(II)chlorid über einer $\text{CuCl}_2/\text{CuCl}$ -Schmelze durch die Gleichung (8) wiedergegeben werden.

$$\log p = 4,012 - 3572/T + 0,6747 \log \frac{p_{\text{Cl}_2}}{T} \quad (8)$$

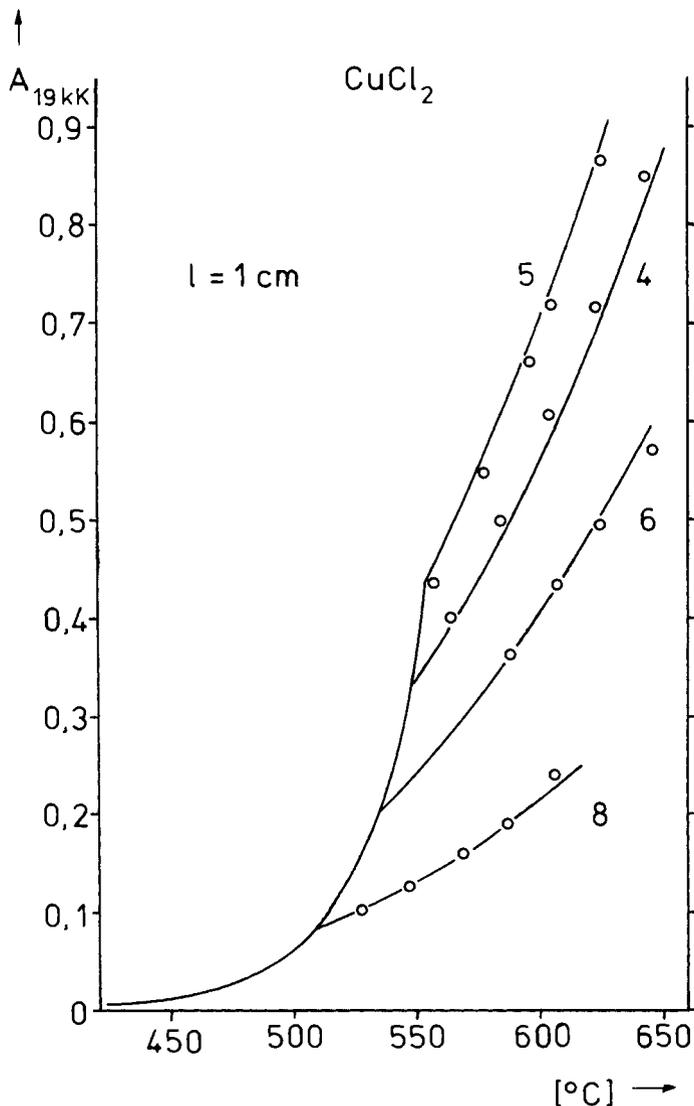


Fig. 3. Messpunkte und mit den Gleichungen (5), (6) und (8) sowie $\epsilon_m = 2100$ und $\epsilon_d = 2500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 2) berechnete Dampfdruckkurven von CuCl_2 . Die Numerierung der Kurven entspricht der Tab. 1. Über festem CuCl_2 ist die Temperaturabhängigkeit der Absorption für alle Proben gleich. Der Knick in den Dampfdruckkurven entspricht dem Schmelzpunkt des Gemisches $\text{CuCl}_2/\text{CuCl}$ und hängt darum vom Chlordruck ab

Es mag erwähnt werden, dass die optisch gemessenen Dampfdruckkurven aller festen Proben gleich sind und nicht vom Cl₂-Druck abhängen, was zeigt, dass der Dampfdruck von festem CuCl₂ durch die Anwesenheit von festem CuCl nicht beeinflusst wird. Erst wenn sich CuCl₂/CuCl-Schmelzen bilden, hängt der Dampfdruck von CuCl₂ stark von der Zusammensetzung der Schmelze bzw. vom Cl₂-Druck ab (Fig. 3).

2.2 *Ramanspektroskopie.* Figur 4 zeigt die Raman-Spektren der Gasphase über Kupferchlorid in einer Cl₂-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen. Die Zubereitung der Proben und die Messanordnung wurden bereits detailliert beschrieben [13]. Noch viel deutlicher als die Absorptionsspektren zeigt die Temperaturabhängigkeit der Raman-Spektren im Bereiche von 500–650 °C das Dimerisierungsgleichgewicht (1). Die Raman-Linien, deren Intensität mit steigender Temperatur zunimmt (B, C und deren Kombinations- und Obertöne), können CuCl₂(g) zugeordnet werden, diejenigen, deren Intensität abnimmt (D, E, F und deren Kombinations- und Obertöne) Cu₂Cl₄(g) (Tab. 2). Bei Temperaturen über 650 °C können die Banden von Cu₂Cl₄(g) nicht mehr beobachtet werden, wie dies aufgrund des Dampfdruckes (6) und (8) und der Dissoziation (5) erwartet wird.

Die Intensität einer Raman-Bande I_i wird durch Gleichung (9) beschrieben [7]. Ausdruck (9) ist auch unter Resonanzbedingung gültig, wenn die Wellenlänge des Primärstrahls konstant gehalten wird. Die beobachtete Intensität dividiert durch die Funktion f_i, welche die Abhängigkeit der Raman-Intensität von Temperatur, Raman-Verschiebung und Wellenlänge des Primärstrahls beschreibt, ist - analog der optischen Dichte - der Konzentration der streuenden Molekeln proportional.

$$I_i = \frac{(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_i)^4 \cdot K \cdot M}{\bar{\nu}_i \cdot (1 - \exp(-hc\bar{\nu}_i/kT))} \cdot (45(\bar{\alpha}')^2 + 7(\gamma')^2) = f_i \cdot K \cdot M \cdot I_i^0 \quad (9)$$

K = experimentelle Konstante

$\bar{\nu}_0$ = Wellenzahl des Primärstrahls

$\bar{\nu}_i$ = Raman-Verschiebung

T = Temperatur

M = Konzentration

$\bar{\alpha}'$ = Mittelwert der Ableitung der Polarisierbarkeit entlang der Normalkoordinate

γ' = Anisotropie der Ableitung der Polarisierbarkeit entlang der Normalkoordinate

$$f_i = \frac{(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_i)^4}{\bar{\nu}_i \cdot (1 - \exp(-hc\bar{\nu}_i/kT))}$$

$$I_i^0 = (45(\bar{\alpha}')^2 + 7(\gamma')^2)$$

Nimmt man an, dass die Ableitung der Polarisierbarkeit I_i⁰ temperaturunabhängig ist, kann daher aus der Temperaturabhängigkeit der Intensitäten isolierter Raman-Banden von Cu₂Cl₄(g) und CuCl₂(g) mit Hilfe von Gleichung (10) die Dimerisierungsenthalpie bestimmt werden.

$$\ln K = \ln \frac{c_m^2 \cdot R \cdot T}{c_d} = \ln \frac{I_m^2 \cdot f_d \cdot T}{f_m^2 \cdot I_d} + C = - \frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

Die relativen Intensitäten der Raman-Linien werden folgendermassen ermittelt: Man zeichnet in die gemessenen Spektren die Null-Linie ein und misst die Distanz zwischen Null-Linie und Banden-Maximum. Die Intensität der Bande bei 373 cm⁻¹ (B) wird willkürlich auf 1,00 normiert. Die normierten Intensitäten der Tabelle 3 sind Mittelwerte aus drei Proben.

Durch lineare Regression von lnK = f(1/T) findet man in Übereinstimmung mit den absorptionspektroskopischen Messungen eine Dissoziationenthalpie von 143 ± 26 kJ mol⁻¹ (34,2 ± 6,1 kcal mol⁻¹) was bestätigt, dass mit beiden spektroskopischen Methoden dasselbe Gleichgewicht beobachtet wird.

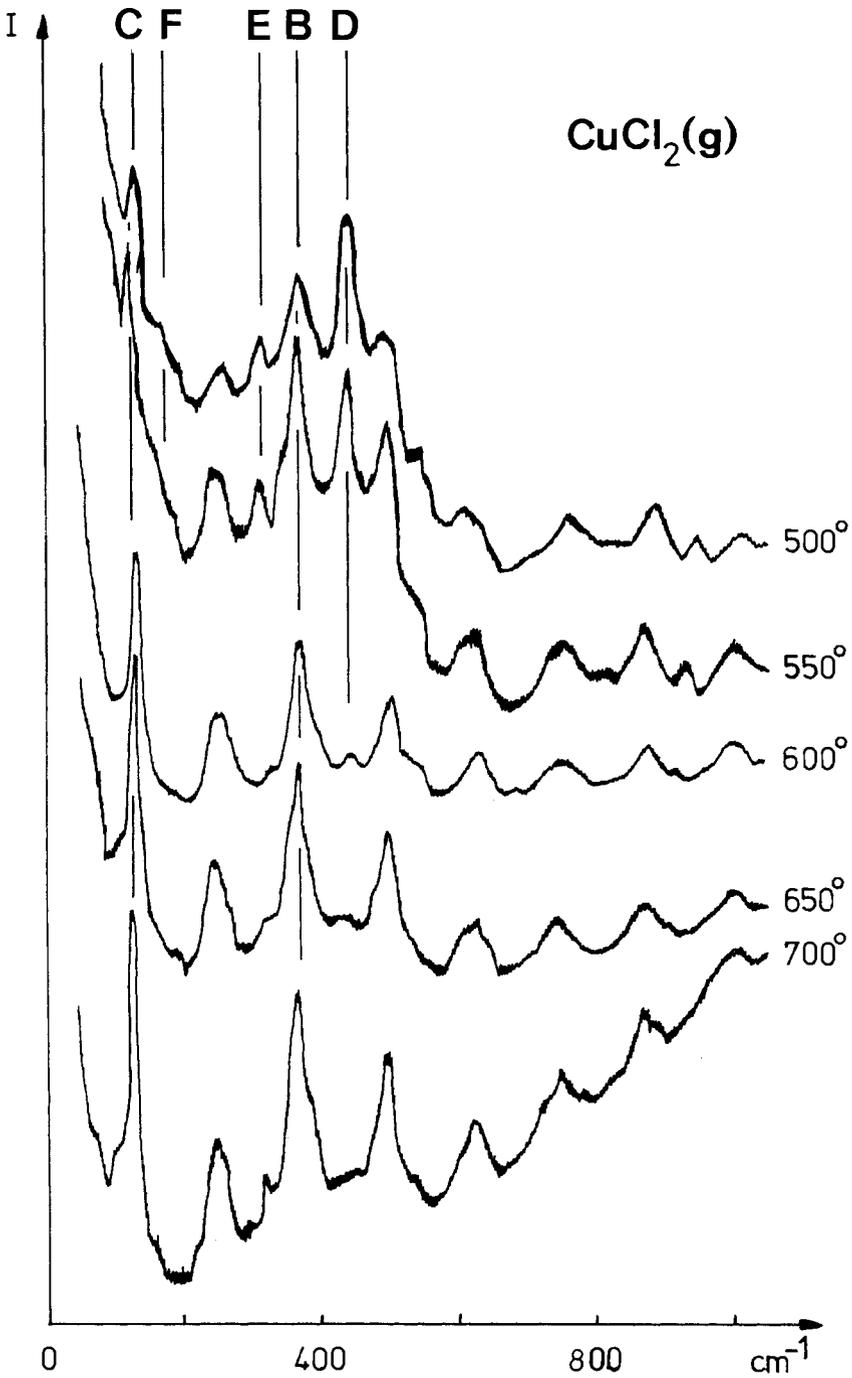


Fig. 4. Raman-Spektren von $\text{CuCl}_2(\text{g})$ ($\bar{\nu}_0 = 20487 \text{ cm}^{-1}$, 800 mW, spektrale Bandbreite 4 cm^{-1})

3. Struktur von $\text{CuCl}_2(\text{g})$ und $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$. - CuCl_2 . - Eine dreiatomige Molekel XMX hat drei Normalschwingungen. Ist sie linear, so hat sie ein Inversionszentrum und nach der «mutual exclusion rule» ist nur die symmetrische Cu-Cl Streck-schwingung ($\nu_s(\text{Cu-Cl})$) Raman-aktiv. Die asymmetrische $\nu_{as}(\text{Cu-Cl})$ und die $\delta(\text{ClCuCl})$ (Winkeldeformation) sind IR.-aktiv. Die IR.-Spektren einiger molekularer Übergangsmetallchloride wurden in Edelgasmatrizen gemessen [11] [12] und es wurden im Einklang mit den Auswahlregeln für ein lineares CIMCl zwei IR.-aktive Schwingungen beobachtet: ca. 500 cm^{-1} ($\bar{\nu}_{as}(\text{M-Cl})$), $80\text{--}110 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta(\text{CIMCl})$). Beattie & Horder [14] haben das Raman-Spektrum von $\text{ZnCl}_2(\text{g})$ gemessen. Sie fanden nur eine polarisierte Bande bei 361 cm^{-1} , welche $\nu_{sym}(\text{Zn-Cl})$ zugeordnet wurde. $\nu_{sym}(\text{Ni-Cl})$ wird von Gruen *et al.* [15] aufgrund einer Progression im Fluoreszenzspektrum bei 360 cm^{-1} lokalisiert. Im Raman-Spektrum von $\text{CuCl}_2(\text{g})$ beobachtet man dagegen mindestens 10 Raman-Banden. Der grösste Teil dieser Banden muss aber Ober- und Kombinationsschwingungen zugeordnet werden. CuCl_2 besitzt eine Absorptionsbande bei $17,25 \text{ kK}$, welche einem Ligand-Metal CT-Übergang zugeordnet wird [17]. Die Wechselwirkung zwischen dem erlaubten elektronischen Übergang und der Raman-Streuung führt zum Resonanz-Raman-Effekt (RRE [16]), und zwar zeigen im allgemeinen solche Normalschwingungen einen besonders starken RRE, die der Relaxation eines elektronisch angeregten Zustandes in der Molekel entsprechen [19]. Als Folge des RRE können Raman-Linien um Grössenordnungen intensiver werden, so dass zusätzlich Ober- und Kombinationsschwingungs-Progressionen von totalsymmetrischen Schwingungen auftreten [18]. Vergleicht man die Lage der Raman-Banden von CuCl_2 mit den Literaturdaten (Tab. 4), so ist es offensichtlich, dass die intensive Bande bei 373 cm^{-1} den $\nu_{sym}(\text{Cu-Cl})$ zugeordnet werden muss, diejenige bei 127 cm^{-1} $\delta(\text{ClCuCl})$. Alle andern Banden, ausgenommen die schwache bei 319 cm^{-1} , können als Ober- und Kombinationsschwingungen dieser beiden Schwingungen betrachtet werden. Die Progression und der Depolarisationsgrad zeigen, dass beide Schwingungen totalsymmetrisch sind (Tab. 2). Dies ist nicht vereinbar mit den Auswahlregeln einer linearen dreiatomigen Molekel. Man muss daher annehmen, dass $\text{CuCl}_2(\text{g})$ unter den Bedingungen des Experiments ($\sim 900 \text{ K}$) im Gegensatz zu andern Übergangsmetallchloriden gewinkelt ist (Symmetrie C_{2v}). Zu erwähnen bleibt, dass bei diesen Temperaturen angeregte vibratorische Zustände stark populiert sind. In diesen ist CuCl_2 sicher nicht mehr linear, wie das auch aus Elektronenbeugungs-Messungen [20] hervorgeht. Es ist daher problematisch, aufgrund von Messungen bei hohen Temperaturen eine Aussage über die Geometrie des Grundzustandes zu machen. Der starke RRE von $\delta(\text{ClCuCl})$ zeigt, dass im angeregten elektronischen Zustand gegenüber dem Grundzustand nicht nur die Bindungslängen verschieden sind, sondern auch der Bindungswinkel. $\nu_{as}(\text{Cu-Cl})$ ist in einer Molekel der Symmetrie C_{2v} auch Raman-aktiv, doch liegt die Bande im Fall von $\text{CuCl}_2(\text{g})$ in der Gegend der starken Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_2$ und ist daher nicht zu beobachten.

Die Kraftkonstanten in Tabelle 3 wurden aus den angegebenen Frequenzen unter der Vereinfachung $f_{ra} = 0$ berechnet [21]. Die Unsicherheit von f_r und f_{rr} von CuCl_2 ist auf die Unsicherheit in ν_3 zurückzuführen. Die Resultate zeigen, wie

schon *Klemperer* [22] festgestellt hat, dass f_{rr} in diesen Systemen klein ist. Diese Kraftkonstante hängt bei vorgegebenen Frequenzen am stärksten vom Bindungswinkel α ab. f_{rr} in linearem CuCl_2 ($\alpha = 180^\circ$) ist grösser als für ZnCl_2 und NiCl_2 . Unter Annahme eines Winkels von 140° bis 160° wird f_{rr} jedoch kleiner, und nähert sich dem Wert von ZnCl_2 und NiCl_2 . Im weiteren fällt auf, dass f_a für

Tabelle 2. Raman-Spektren der Gasphase $\text{CuCl}_2/\text{Cl}_2$ bei 550°C und 700°C

550°C	700°C	Zuordnung	
127m (0,17)	127s (0,21)	$\nu_2(\text{CuCl}_2)$	C
165w		ring def (Cu_2Cl_4)	F
	243m (0,31)		B-C
255m (0,19)	256sh		2 · C
307m (0,24)		$\nu(\text{Cu-Cl}_b)(\text{Cu}_2\text{Cl}_4)$	E
	319w	?	
373s (0,20)	373s (0,25)	$\nu_1(\text{CuCl}_2)$	B
443s (0,33)		$\nu(\text{Cu-Cl}_l)(\text{Cu}_2\text{Cl}_4)$	D
502w	504s (0,27)		B+C
542sh	543sh	$\nu(\text{Cl}_2)$	
615w			2 · E
628m (0,27)	632m (0,25)		B+2 · C, 5 · C
	746m (0,30)		2 · B
750m (0,30)			E+D
	758m		B+3 · C, 6 · C
	875m (0,28)		B+4 · C, 7 · C
885m (0,25)			2 · D
935w			3 · E
	1004w		B+5 · C, 8 · C

Tabelle 3. Relative Intensitäten I_i einiger Raman-Banden des Systems $\text{CuCl}_2/\text{Cl}_2$ als Funktion der Temperatur

T(°C)	I_{443}	I_{503}	I_{373}	I_{256}	$\ln K - C$
500	1,843		1,000	0,523	+4,888
525	0,744	0,522	1,000	0,533	+5,776
550	0,558	0,596	1,000	0,512	+6,132
575	0,240	0,517	1,000	0,542	+6,927
600	0,130	0,549	1,000	0,587	+7,634
625	0,082	0,541	1,000	0,582	+8,114

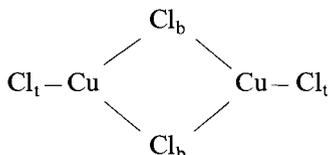
$$\Delta H = 143 \pm 26 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabelle 4. Vibrationsspektren und Kraftkonstanten von $\text{MCl}_2(\text{g})$

	NiCl_2	CuCl_2				ZnCl_2
$\bar{\nu}_3$	520 [12]	496 ± 20	[6]			516 [22]
$\bar{\nu}_1$	370 [15]	373				361 [14]
$\bar{\nu}_2$	85 [14]	127				102 [24]
α	180°	180°	160°	140°	120°	180°
$f_r(\text{N}_m^{-1})$	277	266 ± 10	263 ± 10	257 ± 10	252 ± 10	270
f_{rr}	8	25 ± 10	17 ± 10	0 ± 10	-25 ± 10	3
f_a	17	36	37	37	42	22

$\text{CuCl}_2(\text{g})$ signifikant grösser ist. Diese Beobachtungen sind ein weiteres Indiz dafür, dass $\text{CuCl}_2(\text{g})$, im Gegensatz zu NiCl_2 und ZnCl_2 , nicht linear ist.

$\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$. Die *Raman*-Spektren bei Temperaturen unter 650°C zeigen neben dem Spektrum von $\text{CuCl}_2(\text{g})$ weitere Banden, die dem dimeren Kupferchlorid zugeordnet werden. Bei 500°C können drei Banden dieser Molekel beobachtet werden und - ähnlich wie im Falle von $\text{CuCl}_2(\text{g})$ - eine ganze Reihe von Kombinations- und Oberschwingungen. $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ hat eine C.T.-Absorptionsbande um 19 kK; es ist daher auch in diesem System ein RRE zu erwarten. $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ hat die folgende Struktur der Symmetrie D_{2h} .



Eine Symmetriebetrachtung zeigt, dass von den 12 Normalschwingungen drei zur irreduziblen Darstellung A_{1g} gehören, also totalsymmetrisch sind. Diese sind als $\nu(\text{Cu-Cl}_l)$, $\nu(\text{Cu-Cl}_b)$ und «ring deformation» charakterisiert. Aufgrund des Resonanzverhaltens und des Depolarisationsgrades müssen die beiden Banden bei 443 cm^{-1} und 307 cm^{-1} totalsymmetrischen Schwingungen zugeordnet werden. Es handelt sich dabei ohne Zweifel um $\nu(\text{Cu-Cl}_l)$ und $\nu(\text{Cu-Cl}_b)$. In den Gasphasenkomplexen, zwischen CuCl_2 und LCl_3 ($L = \text{Al, Ga, In}$), postulieren wir [13] aufgrund der *Raman*-Spektren eine Struktur, in welcher Cu^{2+} eine ähnliche Koordinationssphäre besitzt wie in $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$. Dort beobachtet man $\nu(\text{Cu-Cl}_l)$ unabhängig von L zwischen 442 und 444 cm^{-1} , während $\nu(\text{Cu-Cl}_b)$ bei 280 - 290 cm^{-1} liegt, also bei etwas tieferer Energie als in $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$. Diese Verschiebung zu kleineren Energien kann qualitativ aufgrund elektrostatischer Effekte auf die höhere Ladung von L zurückgeführt werden. Die schwache Bande bei 165 cm^{-1} ordnen wir der dritten totalsymmetrischen Schwingung, der Ringdeformation, zu. Es ist verständlich, dass wegen des Vierrings die Winkel von $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ auch im angeregten elektronischen Zustand nicht stark ändern und daher die Intensität der Deformationsschwingung im Gegensatz zu $\text{CuCl}_2(\text{g})$ durch den Resonanzeffekt nicht stark beeinflusst wird.

4. Schlussfolgerungen. - Die vorliegende Arbeit illustriert das Zusammenspiel von Sichtbar- und *Raman*-Spektroskopie bei der Untersuchung von Metallhalogeniden bei hohen Temperaturen. Aus Messungen im sichtbaren Teil des Spektrums erhielt man den Dampfdruck von kondensiertem - sowie das Absorptionsspektrum und den Dimerisierungsgrad von gasförmigem Kupferchlorid. Diese Kenntnisse liessen eine *Raman*-spektroskopische Untersuchung aussichtsreich erscheinen. Bezüglich der Dimerisierungsenthalpie von $\text{CuCl}_2(\text{g})$ bestätigten sich die beiden Mess-Methoden gegenseitig. Die strukturelle Information, welche die *Raman*-Spektren liefert, bestätigte die Hypothese, dass es sich bei dem untersuchten Gleichgewicht um die Dimerisierung (1) von $\text{CuCl}_2(\text{g})$ handelt. Als unerwartetes

Resultat der *Raman*-Spektroskopie erfolgte der Nachweis, dass $\text{CuCl}_2(\text{g})$ nicht linear sondern gewinkelt sein dürfte.

$\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ sowie die ternären $\text{CuGaCl}_5(\text{g})$ und $\text{CuInCl}_5(\text{g})$ haben sicher ein CuCl_3 -Chromophor und dementsprechend sehr ähnliche Spektren ($\nu_{\text{max,CT}} \sim 20 \text{ kK}$, $\epsilon \sim 1800 \text{ l cm}^{-1} (\text{mol Cu})^{-1}$). Dem gegenüber sind die C.T.-Banden von $\text{CuAl}_2\text{Cl}_8(\text{g})$ und $\text{CuGa}_2\text{Cl}_8(\text{g})$ [8] nach grösseren Wellenzahlen verschoben. Es gibt gute Gründe anzunehmen, dass diese Verschiebung von einer Vergrösserung des Bindungswinkels CuCIL ($\text{L} = \text{Cu, Al, Ga, In}$) herrührt und nicht von einer Änderung der Koordinationszahl des Kupfers [13]. Diese Annahme wird durch die *Raman*-Spektren unterstützt. Da die *Raman*-Spektren vor allem durch Schwingungen bestimmt werden, die Auslenkungen von Atomen in der Koordinationssphäre des Kupfers entsprechen, weist ihre grosse Ähnlichkeit darauf hin, dass das Bauelement CuCl_3 nicht nur in $\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ und $\text{CuLCl}_5(\text{g})$ sondern auch in $\text{CuL}_2\text{Cl}_8(\text{g})$ [$\text{L} = \text{Al, Ga, In}$] enthalten ist.

Diese Arbeit wurde durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*, Projekt Nr. 2.359-0.75, unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Biltz & W. Fischer, *Z. anorg. allg. Chem.* 166, 290 (1927).
- [2] R. Colton & J. H. Canterford, 'Halides of the first row transition metals', Wiley-Interscience, London 1969.
- [3] R. R. Hammer & N. W. Gregory, *J. phys. Chemistry* 68, 3229 (1964).
- [4] D. N. Tarasenkova & L. L. Klyachko-Gurvick, *J. gen. Chemistry USSR* 6, 305 (1936). Zitiert nach [5] und [3].
- [5] DeKock & D. M. Gruen, *J. chem. Physics* 44, 4387 (1966).
- [6] G. E. Leroi, T. C. James, J. T. Hougen & W. Klemperer, *J. chem. Physics* 36, 2879 (1962).
- [7] R. E. Hester, *Molecular Spectroscopy, Specialist Periodical Reports, Chem. Soc.*, 2, 439 (1974).
- [8] F. Diensbach & F. P. Emmenegger, *Z. anorg. allg. Chem.* zur Publikation angenommen, 1977.
- [9] P. Studer, Diss. No. 740, Univ. Fribourg 1975.
- [10] H. Schäfer & M. Binnewies, *Z. anorg. allg. Chem.* 410, 251 (1974).
- [11] H. R. Tompson & K. D. Carlson, *J. chem. Physics* 49, 4379 (1968).
- [12] J. W. Hastie, R. H. Hange & J. L. Margrave, *High Temp. Science* 3, 257 (1971).
- [13] C. Rohrbasser, Diss. No. 758, Univ. Fribourg 1976; C. Rohrbasser & C. W. Schläpfer, zur Publikation angenommen in *Inorg. Chemistry* (1978); F. P. Emmenegger, C. Rohrbasser & C. W. Schläpfer, *Inorg. nucl. Chemistry Letters* 12, 127 (1976).
- [14] I. R. Beattie & J. R. Horder, *J. chem. Soc. A*, 1970, 2433.
- [15] D. M. Gruen, J. R. Clifton & C. W. DeKock, *J. chem. Physics* 48, 1394 (1968).
- [16] R. J. H. Clark, 'Advances in IR and Raman Spectroscopy', (Ed. R. J. H. Clark, R. E. Hester), Heyden, London 1975, 1, 143.
- [17] A. B. P. Lever & B. R. Hollebone, *Inorg. Chemistry* 11, 2183 (1972).
- [18] L. Nafie, P. Stein & W. L. Peticolas, *Chem. Physics Letters* 12, 131 (1971).
- [19] H. J. Hirakawa & M. Tsuboi, *Science* 188, 359 (1975).
- [20] I. Hargittai & J. Tremmel, *Coord. chem. Rev.* 18, 257 (1976).
- [21] K. Nakamoto, 'Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds', 2. Ed., K. Wiley, New York 1970.
- [22] W. Klemperer, *J. Chem. Physics* 25, 1066 (1956).
- [23] F. Diensbach & F. P. Emmenegger, eingereicht zur Publikation in *J. inorg. nucl. Chemistry*.
- [24] A. Loewenschuss, A. Ron & O. Schrepp, *J. Chem. Physics* 49, 272 (1968).