

Ramanspektroskopische Untersuchungen an festem Vanadiumoxidtrichlorid VOCl_3

Von

A. Feza Demiray und Wolfgang Brockner

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal,
Clausthal-Zellerfeld, Bundesrepublik Deutschland

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Oktober 1975)

Raman Spectrum of Solid VOCl_3

A high resolution Raman spectrum of polycrystalline VOCl_3 at -196°C has been recorded. Besides the chlorine isotope splitting a further splitting of 3 of the 6 fundamentals has been observed. The number of the Raman lines in the ν_4 and ν_6 region and the intensity ratios in the ν_2 region will be explained by a factor group splitting of 2 VOCl_3 molecules in the unit cell.

Einleitung

Die natürliche Isotopenverteilung des Chlors ($^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1$) bedingt für VOCl_3 vier isotope Species mit unterschiedlicher Häufigkeit. Während die Moleküle $\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$ und $\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$ C_{3v} -Symmetrie haben, besitzen die Species mit gemischten Isotopen, $\text{VO}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ und $\text{VO}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$, die niedrigere C_s -Symmetrie. Für die genannten Verbindungen mit C_{3v} -Symmetrie werden 6 Normalschwingungen ($3 \text{A}_1 + 3 \text{E}$), die sowohl IR- als auch Raman-aktiv sind, erwartet¹. Eine Symmetrierniedrigung von C_{3v} nach C_s hat eine Aufspaltung der E-Schwingungen in solche der Klassen A' und A'' zur Folge, so daß für $\text{VO}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ und $\text{VO}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$ neun sowohl IR- als auch Raman-aktive Normalschwingungen ($6 \text{A}' + 3 \text{A}''$) erwartet werden¹.

Die publizierten Ramanspektren des flüssigen VOCl_3 zeigen auch die theoretisch erwarteten 6 Ramanlinien²⁻⁵. Zusätzlich fanden Clark und Mitchell⁶ bei VOCl_3 -Lösungen in Cyclohexan eine isotopenbedingte Aufspaltung der symmetrischen V—Cl-Valenzschwingung ν_2 , die in Übereinstimmung mit Schwingungsberechnungen aller isotopen VOCl_3 -Species von Hovdan et al.⁷ steht. Desgleichen zeigen die Ramanspektren eines festen VOCl_3 -Films bei 77 K⁶ eine Isotopenaufspaltung der

ν_2 -Bande mit anormalem Intensitätsverlauf und eine Aufspaltung zweier entarteter E-Schwingungen. Im Rahmen ramanspektroskopischer Arbeiten an Oxidhalogeniden⁷⁻¹⁰ untersuchten wir auch polykristallines VOCl_3 bei -196°C .

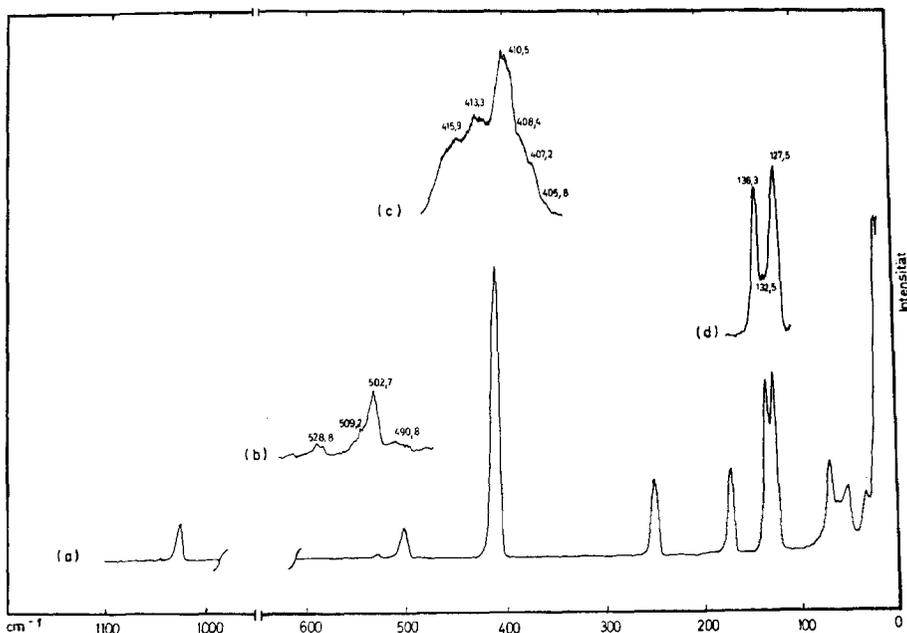


Abb. 1. Ramanspektrum des polykristallinen VOCl_3 bei -196°C . Spektrometer: Coderg PH 1 mit Photomultiplier EMI 9558 A. Erregerlichtquelle: Rubinlaser, 6943 \AA , $220/380 \text{ mW}$. Registriergeschwindigkeit: $50 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$. Papiervorschub: $30 \text{ mm}/\text{min}$. a Gesamtspektrum, Zeitkonstante: $2,5 \text{ sec}$, Spaltbreite: 4 cm^{-1} . b ν_4 -Region, Zeitkonstante: $6,5 \text{ sec}$, Spaltbreite: 2 cm^{-1} . c ν_2 -Region, Zeitkonstante: $3,0 \text{ sec}$, Spaltbreite: 2 cm^{-1} . d ν_6 -Region, Zeitkonstante: $2,5 \text{ sec}$, Spaltbreite: 2 cm^{-1}

Experimenteller Teil

Die Darstellung des VOCl_3 erfolgte aus Vanadiumpentoxid (pA, Merck) und Thionylchlorid (Baker, min. 98%)¹¹. Das gebildete VOCl_3 wurde direkt in die gekühlte Ramanküvette fraktioniert destilliert.

Die Registrierung des abgebildeten Ramanspektrums erfolgte mit einem Coderg-PH 1-Ramanspektrographen und Rubinlaserlichtanregung, entgegengesetzt zur Einstrahlrichtung, in einer Anordnung, die an anderer Stelle eingehend beschrieben wurde¹². In dieser Anordnung wurde lediglich der Ofen durch ein mit fl. N_2 gefülltes Dewargefäß ersetzt.

Ergebnisse und Diskussion

Das Ramanspektrum des festen VOCl_3 ist in Abb. 1 dargestellt. Die entsprechenden Frequenzwerte sind in Tab. 1 denen des flüssigen VOCl_3 gegenübergestellt.

Tabelle 1. *Gegenüberstellung der Ramanfrequenzen des polykristallinen und flüssigen VOCl_3 und deren Zuordnung*

(s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, sh = shoulder, br = broad)

VOCl_3 , fest, — 196 °C	VOCl_3 , fl., 25 °C	Zuordnung (C_{3v})
34 sh		Gitterschwingungen
53 m		
71 m		
127,5 ms		
132,5 w	132 s	E (ν_6)
136,3 ms		
	166,2 m	A_1 (ν_3)
174 m		
252 m	250 m	E (ν_5)
405,8 vw, sh		
407,2 m, sh		
408,4 m, sh		
410,5 s		
	411,5 s	A_1 (ν_2)
413,3 m		
415,9 m, sh		
490,8 vw		
502,7 m		
	507,3 w, br	E (ν_4)
509,2 w, sh		
528,8 w		
1025 mw		
	1037,5 mw	A_1 (ν_1)

Das Ramanspektrum des polykristallinen VOCl_3 unterscheidet sich von dem des flüssigen VOCl_3 wie folgt:

ν_1 : Die symmetrische V=O-Valenzfrequenz verschiebt sich von $1037,5 \text{ cm}^{-1}$ nach 1025 cm^{-1} .

ν_2 : Das Ramanspektrum des flüssigen VOCl_3 bei — 20 °C zeigt eine Aufspaltung der symmetrischen V—Cl-Valenzschwingung in 4 Linien, deren Intensitätsverlauf der theoretisch erwarteten Isotopenaufspaltung entspricht. In den Spektren des polykristallinen Produktes bei — 196 °C hingegen treten in diesem Bereich 6 Banden auf. Die Anzahl und Intensitätsfolge kann nicht allein auf Isotopenaufspaltung der einzelnen VOCl_3 -Species beruhen.

ν_3 : Die symmetrische Deformationsfrequenz spaltet nicht auf und ist um etwa 8 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben.

ν_4 : Vier neue Linien unterschiedlicher Intensität treten im Bereich der asymmetrischen V—Cl-Valenzschwingung auf.

ν_5 : Die Lage dieser Bande ändert sich nahezu nicht.

ν_6 : Eine Aufspaltung dieser asymmetrischen V—Cl-Deformations-schwingung in zwei etwa gleich intensive und eine schwache Linie ist zu beobachten.

Zudem werden bei $34, 53$ und 71 cm^{-1} Gitterschwingungen registriert. Außer in der Anzahl und der Intensitätsverteilung der Banden im ν_2 -Bereich und dem Auftreten der Gitterfrequenzen stimmt unser Ramanspektrum des polykristallinen VOCl_3 mit dem des VOCl_3 -Films von *Clark* und *Mitchell*⁶ im wesentlichen überein.

Das Auftreten von 6 Linien in der ν_2 -Region und die Größe der Aufspaltung von ν_4 und ν_6 ist mit einer normalen Isotopenaufspaltung der VOCl_3 -Moleküle nicht im Einklang, zumal bei festem VOBr_3 (Film)⁶ ebenfalls eine ν_4 - und ν_6 -Aufspaltung in analoger Weise auftritt.

Im Gegensatz zum festen POCl_3 und POBr_3 ¹³ findet beim VOCl_3 keine Wechselwirkung zwischen einem Sauerstoff- und einem Chloratom des benachbarten VOCl_3 -Moleküls in der Elementarzelle statt, da nur eine V=O-Valenzfrequenz bei 1025 cm^{-1} auftritt.

Die Existenz von 4 Linien im ν_4 -Bereich, das Auftreten von 3 Linien in der ν_6 -Region und die Beobachtung von 3 Gitterschwingungen besagen, daß wenigstens 2 VOCl_3 -Moleküle in der Elementarzelle vorliegen.

Unter Zugrundelegung der Annahme zweier VOCl_3 -Moleküle in der Elementarzelle ergeben sich 16 verschiedene Isotopenkombinationen der Art $\text{V}_2\text{O}_2^{35}\text{Cl}_{6-n}^{37}\text{Cl}_n$ mit $n = 0, 1 \dots 6$. Die Zusammenfassung der Isomeren führt zu 7 Species mit unterschiedlicher Häufigkeit (Tab. 2).

Tabelle 2. *Relative Häufigkeiten der isotopen VOCl_3 -Species*

Species	Häufigkeit (%)
$\text{O}_2\text{V}_2^{35}\text{Cl}_6$	17,80
$\text{O}_2\text{V}_2^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$	35,60
$\text{O}_2\text{V}_2^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2$	29,66
$\text{O}_2\text{V}_2^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_3$	13,18
$\text{O}_2\text{V}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_4$	3,30
$\text{O}_2\text{V}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_5$	0,44
$\text{O}_2\text{V}_2^{37}\text{Cl}_6$	0,02
	<hr/> 100,00

Unter der Voraussetzung, daß die Häufigkeit der Isomeren proportional deren Ramanintensitäten und die Halbwertsbreite der Ramanlinien größer als der Abstand der Maxima dieser Linien ist, läßt sich die Intensitätsverteilung der Linien im ν_2 -Bereich durch Überlagerung dieser Einzelfrequenzen verstehen.

Abschließend läßt sich sagen, daß die aufgeführten Beobachtungen am besten mit einer dynamischen Kopplung der Schwingungen zweier VOCl_3 -Moleküle in der Elementarzelle (Faktorgruppenaufspaltung) im Einklang stehen. Letzte Klarheit kann eine Kristallstrukturbestimmung, die bisher nicht vorliegt, erbringen.

Herrn Prof. Dr. *W. Bues* möchten wir für sein stetiges förderndes Interesse unseren Dank aussprechen. Der Volkswagenstiftung danken wir für die Bereitstellung von Mitteln und Geräten und Herrn *D. Grünewald* für die sorgfältige Aufnahme der Ramanspektren.

Literatur

- ¹ *E. B. Wilson, J. C. Decius* und *P. C. Cross*, *Molecular Vibrations*. New York: McGraw-Hill. 1955.
- ² *H. J. Eichhoff* und *F. Weigel*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **275**, 267 (1954).
- ³ *F. A. Müller* und *L. R. Cousins*, *J. Chem. Phys.* **26**, 329 (1957).
- ⁴ *I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, D. J. Reynolds* und *G. A. Ozin*, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1210.
- ⁵ *G. A. Ozin*, *Prog. Inorg. Chem.* **14**, 173 (1971).
- ⁶ *R. J. H. Clark* und *P. D. Mitchell*, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 2429.
- ⁷ *H. Hovdan, S. J. Cyvin* und *W. Brockner*, *Z. Naturforsch.* **29 a**, 706 (1974).
- ⁸ *W. Bues, W. Brockner* und *F. Demiray*, *Spectrochim. Acta* **30 A**, 579 (1974).
- ⁹ *W. Brockner, H. Hovdan* und *S. J. Cyvin*, *Z. Naturforsch.* **29 a**, 620 (1974).
- ¹⁰ *W. Brockner* und *H. Hovdan*, *Mh. Chem.* **105**, 750 (1974).
- ¹¹ *L. Kolditz*, *Anorganikum*, S. 703. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. 1967.
- ¹² *W. Bues, W. Brockner* und *D. Grünewald*, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 1519 (1972).
- ¹³ *K. Olie*, Dissertation, Universität Amsterdam, 1974.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. W. Brockner
Anorganisch-Chemisches Institut
Technische Universität Clausthal
D-3392 Clausthal-Zellerfeld
Bundesrepublik Deutschland