

Die Molekülstruktur des Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorids, $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$, und des Vanadiumoxidtrichlorids, $\text{Cl}_3\text{V}=\text{O}$, in der Gasphase

H. Oberhammer

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen
und

J. Strähle

Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 30 a, 296–303 [1975]; eingegangen am 19. Dezember 1974)

The Gas Phase Molecular Structure of Vanadium(N-Chlorimide)Trichloride, $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$, and Vanadium Oxide Trichloride, $\text{Cl}_3\text{V}=\text{O}$

The molecular structures of $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ and $\text{Cl}_3\text{V}=\text{O}$ were determined by gas-phase electron diffraction. For both molecules the r_a -structure was converted to r_a^0 -structure. In the case of $\text{Cl}_3\text{V}=\text{O}$ the necessary corrections were taken from the literature while for $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ an approximate force field was evaluated from the infrared spectra of the solid compound for calculating these corrections. The following r_a^0 parameters were derived for $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$: $\text{V}=\text{N}=1,651$ (6), $\text{N}-\text{Cl}=1,597$ (8), $\text{V}-\text{Cl}=2,138$ (2), $\angle \text{ClVCl}=113,4^\circ$ (0,3) and $\angle \text{VNCl}=169,7^\circ$ (4,2). The most interesting result of this investigation is the structure of the $\text{V}=\text{N}-\text{Cl}$ group which is almost linear and has a very short $\text{N}-\text{Cl}$ bond distance. Concerning the VNCl group the gas-phase results agree very well with the crystal structure. For vanadyl chloride the following r_a^0 -values were obtained: $\text{V}=\text{O}=1,571$ (4), $\text{V}-\text{Cl}=2,137$ (1) and $\angle \text{ClVCl}=111,0^\circ$ (0,1°). The error limits given in thousandth parts of an Ångström or degrees are the threefold standard deviations of the least squares analysis.

In der Reihe der Verbindungen, die eine $\text{E}=\text{N}-\text{Cl}$ -Gruppe ($\text{E} = \text{Element}$) enthalten^{1–6}, nimmt $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ offensichtlich eine Sonderstellung ein. Die Röntgen-Strukturuntersuchung⁷ zeigt nämlich, daß die Gruppierung $\text{V}=\text{N}-\text{Cl}$ annähernd linear ist, während bei allen anderen bisher hinsichtlich ihrer Molekülstruktur untersuchten Verbindungen der Bindungswinkel am Stickstoffatom 120° oder weniger beträgt. Mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen sollte nun untersucht werden, ob Cl_3VNCl als freies Molekül ebenfalls eine gestreckte VNCl -Gruppe aufweist oder ob der große Winkel am Stickstoff durch Packungseffekte im Kristall hervorgerufen wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Struktur des $\text{Cl}_3\text{V}=\text{O}$ neu bestimmt, um eine Vergleichsmöglichkeit bezüglich der VCl_3 -Gruppe zu haben.

Experiment

$\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ wurde durch die Reaktion von VCl_4 mit ClN_3 über die Zwischenstufe VCl_4N_3 dargestellt⁸ und durch Sublimation gereinigt. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz wurden alle Arbeiten unter Schutzgas ausgeführt. Vanadiumoxidtrichlorid wurde nach einer in der Literatur⁹ angegebenen Vorschrift aus V_2O_5 und SOCl_2 dargestellt und durch anschließende Vakuumdestillation gereinigt.

Die Beugungsaufnahmen wurden mit dem Gasdiffraktograph KD – G2¹⁰ bei einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 KV und zwei verschiedenen Kameraabständen (500 mm und 250 mm) aufgenommen. Die experimentellen Aufnahmebedingungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Vanadium(N-chlorimid)-trichlorid ist bei der angegebenen Proben temperatur noch fest, der Sublima-

Tab. 1. Experimentelle Aufnahmebedingungen. ^a Düsendurchmesser.

	Kamera-abstand	T_{Probe}	$T_{\text{Düse}}$	p_{Probe}	p_{Kamera}	$\phi_{\text{Düse}}^a$	Belichtungs-zeit	λ [Å]
Cl_3VO	500 mm	15 °C	35 °C	11 torr	$5 \cdot 10^{-6}$ torr	0,3 mm	0,5–1,5 min	$0,04928 \pm 0,00002$
	250 mm	15 °C	35 °C	11 torr	$8 \cdot 10^{-6}$ torr	0,3 mm	2–4 min	$0,04908 \pm 0,00002$
Cl_3VNCl	500 mm	90 °C	102 °C	2–4 torr	$8 \cdot 10^{-6}$ torr	0,5 mm	0,5–1,5 min	$0,04922 \pm 0,00001$
	250 mm	95 °C	107 °C	2–4 torr	$1,5 \cdot 10^{-5}$ torr	0,5 mm	2–4 min	$0,04921 \pm 0,00001$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

tionsdruck wurde aus Belichtungszeit und Düsendurchmesser abgeschätzt. Die Wellenlänge der Elektronen wurde mit Hilfe einer Eichbeugung an ZnO -Pulver bestimmt.

Bei jeder Substanz wurden zwei Photoplaten je Kameraabstand ausgewählt und getrennt ausgewertet. Die Bestimmung der Lichtdurchlässigkeitswerte dieser Platten erfolgte mit einem modifizierten Mikrophotometer der Firma Kipp und Zonen. Die Photoplaten werden dabei langsam rotiert, wobei die Lichtdurchlässigkeiten für einen Drehbereich von ca. 120° über ein Digitalvoltmeter registriert werden. Die Steuerung der Registrierzeit erfolgt elektronisch. Schwankungen in der Registrierzeit und Intensität der Lichtquelle zusammen betragen über einen Zeitraum von 30 Minuten weniger als 0,04%.

Die Lichtdurchlässigkeiten werden in Schrittwer-

ten von 0,1 mm registriert, d. h. pro Photoplatte stehen ca. 700 Meßwerte zur Verfügung. Die Intensitätswerte I_i wurden unter Verwendung einer quadratischen Intensitätskorrektur aus den Schwärzungen S_i berechnet, d. h.

$$I_i = S_i + a S_i^2 \quad \text{mit } a = 0,05.$$

Nach Division der experimentellen Streuintensität durch die Sektorfunktion, die mittels Elektronenbeugung an Argon bestimmt wurde, und Interpolation in Schrittweiten von

$$\Delta s = 0,2 \text{ \AA}^{-1} [s = (4\pi/\lambda) \sin(\vartheta/2)]$$

erhält man die in Tab. 2 und Tab. 3 angegebenen Werte für die Gesamtstreuintensität $I_{\text{tot}}(s)$. Der Übergang zwischen den Intensitätswerten des langen und kurzen Kameraabstandes liegt bei $s = 7 \text{ \AA}^{-1}$.

Tab. 2. Gesamtintensität $I(\text{TOT})$ und Untergrundfunktion $I(\text{UNT})$ für $\text{Cl}_3\text{V}=\text{O}$.
Platten VO2 und VO11

S	$I(\text{TOT})$	$I(\text{UNT})$	S	$I(\text{TOT})$	$I(\text{UNT})$	S	$I(\text{TOT})$	$I(\text{UNT})$	S	$I(\text{TOT})$	$I(\text{UNT})$
1,4	0,313	0,379	9,6	0,623	0,584	17,8	0,653	0,647	26,0	0,682	0,688
1,6	0,291	0,403	9,8	0,611	0,586	18,0	0,658	0,647	26,2	0,685	0,689
1,8	0,308	0,420	10,0	0,597	0,588	18,2	0,660	0,648	26,4	0,689	0,691
2,0	0,340	0,435	10,2	0,583	0,591	18,4	0,661	0,648	26,6	0,693	0,693
2,2	0,377	0,448	10,4	0,573	0,593	18,6	0,659	0,648	26,8	0,698	0,694
2,4	0,401	0,459	10,6	0,570	0,595	18,8	0,654	0,649	27,0	0,701	0,696
2,6	0,417	0,471	10,8	0,573	0,597	19,0	0,649	0,649	27,2	0,703	0,698
2,8	0,429	0,482	11,0	0,576	0,599	19,2	0,644	0,650	27,4	0,704	0,699
3,0	0,450	0,492	11,2	0,580	0,601	19,4	0,640	0,650	27,6	0,705	0,701
3,2	0,479	0,498	11,4	0,585	0,603	19,6	0,638	0,650	27,8	0,704	0,702
3,4	0,523	0,504	11,6	0,591	0,605	19,8	0,638	0,651	28,0	0,703	0,704
3,6	0,567	0,508	11,8	0,599	0,607	20,0	0,639	0,651	28,2	0,702	0,705
3,8	0,594	0,511	12,0	0,610	0,609	20,2	0,644	0,652	28,4	0,701	0,706
4,0	0,599	0,512	12,2	0,625	0,611	20,4	0,649	0,653	28,6	0,702	0,707
4,2	0,583	0,514	12,4	0,638	0,613	20,6	0,655	0,653	28,8	0,704	0,708
4,4	0,546	0,514	12,6	0,646	0,615	20,8	0,660	0,654	29,0	0,707	0,709
4,6	0,503	0,513	12,8	0,649	0,617	21,0	0,665	0,655	29,2	0,710	0,710
4,8	0,467	0,512	13,0	0,644	0,619	21,2	0,669	0,655	29,4	0,712	0,711
5,0	0,450	0,510	13,2	0,632	0,621	21,4	0,670	0,656	29,6	0,714	0,711
5,2	0,450	0,508	13,4	0,619	0,623	21,6	0,669	0,657	29,8	0,715	0,712
5,4	0,463	0,506	13,6	0,607	0,625	21,8	0,666	0,658	30,0	0,716	0,712
5,6	0,482	0,505	13,8	0,600	0,626	22,0	0,661	0,659	30,2	0,717	0,713
5,8	0,503	0,504	14,0	0,598	0,628	22,2	0,656	0,660	30,4	0,716	0,713
6,0	0,519	0,503	14,2	0,604	0,629	22,4	0,653	0,661	30,6	0,715	0,713
6,2	0,530	0,502	14,4	0,615	0,631	22,6	0,651	0,663	30,8	0,713	0,713
6,4	0,534	0,502	14,6	0,627	0,632	22,8	0,652	0,664	31,0	0,710	0,713
6,6	0,532	0,501	14,8	0,638	0,634	23,0	0,655	0,665	31,2	0,708	0,713
6,8	0,529	0,501	15,0	0,647	0,635	23,2	0,660	0,667	31,4	0,707	0,712
7,0	0,582	0,557	15,2	0,652	0,636	23,4	0,665	0,668	31,6	0,706	0,712
7,2	0,571	0,559	15,4	0,653	0,637	23,6	0,671	0,669	31,8	0,707	0,712
7,4	0,555	0,561	15,6	0,652	0,639	23,8	0,676	0,671	32,0	0,708	0,711
7,6	0,541	0,563	15,8	0,649	0,640	24,0	0,680	0,672	32,2	0,709	0,711
7,8	0,529	0,565	16,0	0,645	0,641	24,2	0,682	0,674	32,4	0,710	0,710
8,0	0,521	0,567	16,2	0,641	0,642	24,4	0,683	0,675	32,6	0,712	0,710
8,2	0,523	0,569	16,4	0,638	0,642	24,6	0,683	0,677	32,8	0,712	0,709
8,4	0,537	0,571	16,6	0,633	0,643	24,8	0,682	0,678	33,0	0,713	0,709
8,6	0,560	0,573	16,8	0,631	0,644	25,0	0,680	0,680	33,2	0,712	0,708
8,8	0,585	0,576	17,0	0,632	0,644	25,2	0,679	0,681	33,4	0,710	0,707
9,0	0,608	0,578	17,2	0,635	0,645	25,4	0,679	0,683	33,6	0,709	0,707
9,2	0,626	0,580	17,4	0,640	0,646	25,6	0,679	0,685	33,8	0,706	0,706
9,4	0,631	0,582	17,6	0,646	0,646	25,8	0,680	0,686	34,0	0,706	0,706

Tab. 3. Gesamtintensität $I(\text{TOT})$ und Untergrundfunktion $I(\text{UNT})$ für $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$.
Platten VN6 und VN11

<i>S</i>	<i>I</i> (TOT)	<i>I</i> (UNT)	<i>S</i>	<i>I</i> (TOT)	<i>I</i> (UNT)	<i>S</i>	<i>I</i> (TOT)	<i>I</i> (UNT)	<i>S</i>	<i>I</i> (TOT)	<i>I</i> (UNT)
1,4	0,430	0,557	9,6	0,598	0,575	17,8	0,618	0,613	26,0	0,655	0,659
1,6	0,463	0,594	9,8	0,591	0,576	18,0	0,622	0,613	26,2	0,658	0,662
1,8	0,529	0,622	10,0	0,584	0,577	18,2	0,622	0,614	26,4	0,662	0,664
2,0	0,576	0,653	10,2	0,575	0,579	18,4	0,622	0,614	26,6	0,666	0,666
2,2	0,593	0,669	10,4	0,567	0,580	18,6	0,619	0,614	26,8	0,671	0,668
2,4	0,592	0,698	10,6	0,562	0,581	18,8	0,615	0,614	27,0	0,674	0,671
2,6	0,600	0,723	10,8	0,558	0,583	19,0	0,612	0,614	27,2	0,677	0,673
2,8	0,633	0,747	11,0	0,557	0,584	19,2	0,610	0,614	27,4	0,679	0,675
3,0	0,689	0,765	11,2	0,560	0,585	19,4	0,608	0,615	27,6	0,681	0,677
3,2	0,748	0,775	11,4	0,566	0,587	19,6	0,608	0,615	27,8	0,681	0,679
3,4	0,807	0,778	11,6	0,577	0,588	19,8	0,609	0,615	28,0	0,682	0,681
3,6	0,850	0,778	11,8	0,591	0,589	20,0	0,611	0,616	28,2	0,682	0,683
3,8	0,871	0,777	12,0	0,605	0,591	20,2	0,614	0,616	28,4	0,683	0,685
4,0	0,881	0,773	12,2	0,616	0,592	20,4	0,617	0,616	28,6	0,683	0,687
4,2	0,873	0,768	12,4	0,624	0,594	20,6	0,619	0,617	28,8	0,685	0,688
4,4	0,833	0,762	12,6	0,624	0,595	20,8	0,623	0,618	29,0	0,687	0,690
4,6	0,777	0,755	12,8	0,620	0,596	21,0	0,625	0,618	29,2	0,691	0,692
4,8	0,715	0,748	13,0	0,611	0,597	21,2	0,627	0,619	29,4	0,694	0,693
5,0	0,672	0,741	13,2	0,599	0,598	21,4	0,628	0,620	29,6	0,696	0,694
5,2	0,647	0,733	13,4	0,590	0,600	21,6	0,627	0,621	29,8	0,698	0,695
5,4	0,653	0,725	13,6	0,584	0,601	21,8	0,624	0,622	30,0	0,699	0,696
5,6	0,675	0,717	13,8	0,582	0,602	22,0	0,622	0,623	30,2	0,700	0,697
5,8	0,706	0,709	14,0	0,583	0,603	22,2	0,619	0,624	30,4	0,699	0,697
6,0	0,733	0,702	14,2	0,587	0,604	22,4	0,618	0,625	30,6	0,699	0,698
6,2	0,740	0,695	14,4	0,595	0,605	22,6	0,617	0,627	30,8	0,698	0,698
6,4	0,731	0,688	14,6	0,601	0,606	22,8	0,619	0,629	31,0	0,699	0,698
6,6	0,714	0,682	14,8	0,608	0,607	23,0	0,622	0,630	31,2	0,698	0,699
6,8	0,697	0,675	15,0	0,613	0,608	23,2	0,627	0,632	31,4	0,697	0,699
7,0	0,572	0,564	15,2	0,619	0,609	23,4	0,634	0,633	31,6	0,696	0,698
7,2	0,564	0,565	15,4	0,621	0,609	23,6	0,639	0,635	31,8	0,696	0,698
7,4	0,556	0,566	15,6	0,623	0,610	23,8	0,644	0,637	32,0	0,697	0,698
7,6	0,546	0,566	15,8	0,624	0,611	24,0	0,647	0,639	32,2	0,696	0,697
7,8	0,539	0,567	16,0	0,621	0,611	24,2	0,649	0,641	32,4	0,696	0,697
8,0	0,537	0,568	16,2	0,616	0,612	24,4	0,649	0,643	32,6	0,696	0,696
8,2	0,542	0,569	16,4	0,610	0,612	24,6	0,648	0,645	32,8	0,696	0,696
8,4	0,555	0,570	16,6	0,604	0,612	24,8	0,648	0,647	33,0	0,695	0,695
8,6	0,571	0,571	16,8	0,601	0,613	25,0	0,647	0,649	33,2	0,695	0,694
8,8	0,587	0,571	17,0	0,601	0,613	25,2	0,647	0,651	33,4	0,694	0,694
9,0	0,599	0,572	17,2	0,603	0,613	25,4	0,648	0,653	33,6	0,695	0,693
9,2	0,606	0,573	17,4	0,607	0,613	25,6	0,650	0,655	33,8	0,694	0,693
9,4	0,604	0,574	17,6	0,613	0,613	25,8	0,652	0,657	34,0	0,695	0,692

Eine geschätzte Untergrundfunktion $I_u(s)$ wurde nach wiederholter Anwendung des in ¹ angegebenen Verfahrens verbessert, wobei der verbesserte Untergrund jedesmal manuell geglättet wurde. Die so bestimmten Untergrundfunktionen, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden, sind ebenfalls in Tab. 2 und Tab. 3 aufgeführt. Die Werte für $I_{\text{tot}}(s)$ und $I_u(s)$ sind jeweils nur für ein zur Auswertung benutztes Plattenpaar angegeben. Die aus diesen Werten berechneten experimentellen modifizierten molekularen Intensitätsfunktionen

$$s M_{(s)}^{\text{expt}} = s [I_{\text{tot}}(s) - I_u(s)] / I_u(s)$$

für Vanadiumoxidtrichlorid und Vanadium-(N-chlorimid-)trichlorid sind in Abb. 1 bzw. Abb. 2 gezeigt.

Strukturbestimmung

Durch Fourier-Sinus-Transformation der modifizierten molekularen Intensitätsfunktion wurde die experimentelle Radialverteilungsfunktion $\text{RVF}^{\text{expt}}(r)$ berechnet. Die Konstante γ für die künstliche Dämpfungsfunktion $\exp\{-\gamma^2 s^2\}$ ergibt sich dabei aus der Bedingung $\exp\{-\gamma^2 s_{\text{max}}^2\} = 0.1$ ($s_{\text{max}} = 34 \text{ \AA}^{-1}$). Im Bereich $0 < s < 1,4$ wurde die experimentelle Intensitätsfunktion durch die für ein Molekülmodell berechnete theoretische Funktion ergänzt:

$$s M_{(s)}^{\text{theo}} = \frac{\sum_{i \neq j} f_i f_j \cos(\eta_i - \eta_j) \sin s r_{ij} / s r_{ij} \exp\left(-\frac{l_{ij}^2 s^2}{2}\right)}{\sum_i f_i^2 + S_i / s^4}$$

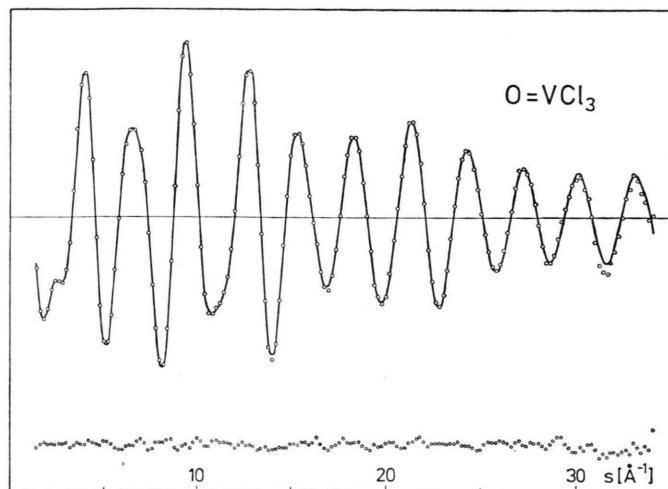


Abb. 1. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion ($\circ \circ \circ$ $sM(s)_{\text{expt}}$, — $sM(s)_{\text{theo}}$) und Differenzkurve $sM(s)_{\text{expt}} - sM(s)_{\text{theo}}$ für $\text{Cl}_3\text{V}=\text{O}$.

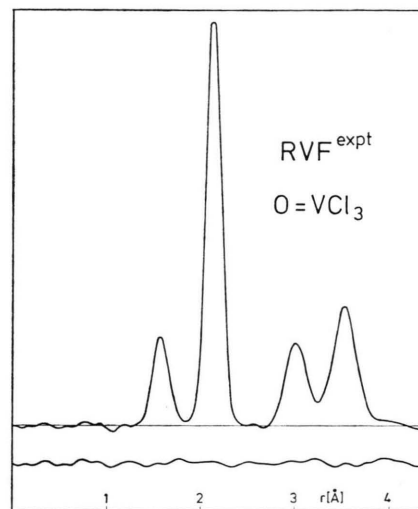


Abb. 3. Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve für $\text{Cl}_3\text{V}=\text{O}$.

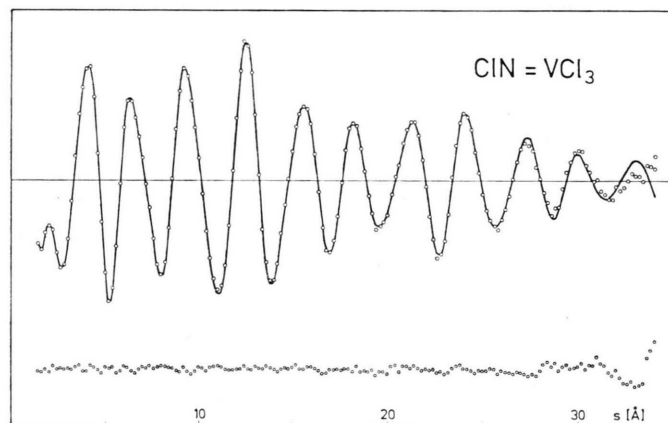


Abb. 2. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion ($\circ \circ \circ$ $sM(s)_{\text{expt}}$, — $sM(s)_{\text{theo}}$) und Differenzkurve $sM(s)_{\text{expt}} - sM(s)_{\text{theo}}$ für $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$.

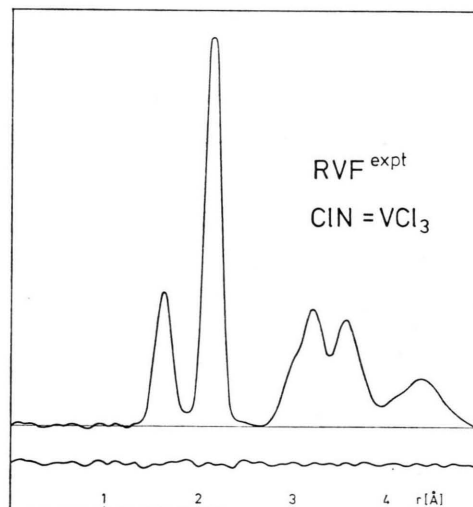


Abb. 4. Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve für $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$.

Für die Streuamplituden $f_i(s)$ und Streuphasen $\eta_i(s)$ wurden die von Haase¹¹ berechneten Werte verwendet. Die experimentellen Radialverteilungsfunktionen für die in Tab. 2 und Tab. 3 angegebenen Intensitäts- und Untergrundwerte sind in Abb. 3 und Abb. 4 für Cl_3VO bzw. Cl_3VNCl zusammen mit den entsprechenden Differenzkurven gezeigt.

Die aus der Radialverteilungsfunktion abgeleiteten Werte für die interatomaren Abstände r_{ij} und Schwingungsamplituden l_{ij} wurden als Startparameter einer anschließenden Strukturverbesserung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

(MkF) eingesetzt. Dabei wurde optimale Anpassung von $sM(s)_{\text{theo}}$ und $sM(s)_{\text{expt}}$ gesucht. Die verwendete Gewichtsmatrix war diagonal und hatte folgende Werte:

$$\begin{aligned} W_i &= \exp[-a(3-s_i)] & \text{für } 1,4 \leq s_i \leq 3, \\ W_i &= 1 & \text{für } 3 < s_i < 30, \\ W_i &= \exp[-b(s_i-30)] & \text{für } 30 \leq s_i \leq 34. \end{aligned}$$

Die Konstanten a und b ergeben sich aus den Bedingungen $W(s_{\min}) = 0,25$ und $W(s_{\max}) = 0,1$.

Im Vanadiumoxidtrichlorid treten bei Annahme von C_{3v} -Symmetrie vier verschiedene interatomare

Abstände auf, die in der MkF-Analyse zusammen mit den entsprechenden Schwingungsamplituden und den Skalenfaktoren für beide Kameraabstände R_{500} und R_{250} , gleichzeitig variiert wurden. Die Korrelationen zwischen den einzelnen Parametern waren durchwegs sehr klein, nur zwei Glieder der Korrelationsmatrix überstiegen den Wert von 0,3, nämlich $\rho(R_{250}, l_{\text{VCl}}) = 0,77$ und $\rho(R_{250}, l_{\text{VO}}) = 0,32$. In Tab. 4 sind die r_a -Werte^a der interatomaren Abstände für beide ausgewertete Plattenpaare und die Mittelwerte der entsprechenden Schwingungsamplituden zusammengestellt. Die entsprechenden Fehlergrenzen in tausendstel Ångström bzw. Grad sind die dreifachen Werte der aus der MkF-Analyse bestimmten Standardabweichungen. Die r_a -Werte für die gebundenen und ungebundenen interatomaren Abstände wurden mit Hilfe der experimentellen Schwingungsamplituden in r_g -Werte umgerechnet ($r_g = r_a + l_m^2/r_a$). Die Berechnung der Abstände zwischen den mittleren Kernlagen im Schwingungsgrundzustand (r_a^0 -Struktur¹²) erfolgte mit den von Hovdan et al.¹³ aus schwingungsspektroskopischen Daten berechneten Schwingungsamplituden und senkrechten Amplitudenkorrekturen. Hovdan gibt diese Werte für $T = 0 \text{ K}$ und $T = 298 \text{ K}$ an, wobei der zweite Wert gut mit der in unserem Experiment verwendeten Düsentemperatur (Tab. 1) übereinstimmt. In Tab. 4 sind auch die Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchung von Palmer¹⁵ angegeben.

Bei der Strukturbestimmung für Vanadium-(N-chlorimid)-trichlorid mußten in der MkF-Analyse zwei Annahmen gemacht werden, um zu große Korrelationen zwischen einzelnen Parametern zu vermeiden:

1. lokale C_{3v} -Symmetrie für die VCl_3 -Gruppe,
2. das Verhältnis der Schwingungsamplituden für den $\text{V}=\text{N}$ - und $\text{N}-\text{Cl}$ -Abstand wurde dem aus

spektroskopischen Daten berechneten Wert gleichgesetzt, d. h. $(l_{\text{VN}}/l_{\text{NCl}})_{\text{E.B.}} = (l_{\text{VN}}/l_{\text{NCl}})_{\text{Spectr.}}$.

Wenn man eine Abknickung der VNCl -Gruppe zuläßt, verbleiben mit diesen beiden Annahmen acht unterschiedliche interatomare Abstände, sieben Schwingungsamplituden und zwei Skalenfaktoren, also zusammen 17 Parameter, zur Variation in der MkF-Analyse. Die Korrelationsmatrix (Tab. 5) zeigt, daß zwischen einzelnen Parametern zwar beträchtliche Korrelationen existieren, jedoch verhinderten diese nicht die Konvergenz des MkF-Verfahrens.

Bezüglich des Bindungswinkels am Stickstoff wurden drei Möglichkeiten in Betracht gezogen:

- A) Lineare VNCl -Gruppe. Für den Abstand zwischen den Chloratomen der VCl_3 -Gruppe und dem an den Stickstoff gebundenen Cl_4 ergibt sich hierbei ein Mittelwert aus beiden Plattenpaaren von $\bar{r}_a = 4,335 \pm 0,021 \text{ Å}$. Die Ergebnisse für die übrigen Parameter stimmen mit den in Tab. 6 angegebenen Werten überein.
- B) Gewinkelte VNCl -Gruppe mit trans-Stellung des Chloratoms Cl_4 zum Atom Cl_1 (Bezeichnung der Atome siehe Abb. 5), d. h. Cl_4 steht ekliptisch zu einem Chloratom der VCl_3 -Gruppe. Bei dieser Konfiguration liegen ein kürzerer

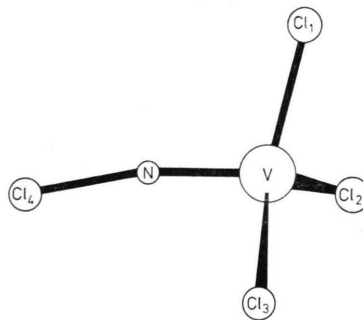


Abb. 5. Molekülmodell für $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$.

Tab. 4. Ergebnisse für $\text{Cl}_3\text{V}=\text{O}$. Abstände in Ångström, Fehlergrenzen in tausendstel bzw. hundertstel (letzte Spalte) Ångström.

	r_a (VO2/VO11)	r_a (VO3/VO6)	\bar{r}_a	l_m	r_a^0	r_a (Palmer ¹⁵)
$\text{V}=\text{O}$	1,571 (5)	1,574 (6)	1,573 (4)	0,047 (5)	1,571 (4)	1,56 (4)
$\text{V}-\text{Cl}$	2,138 (1)	2,138 (1)	2,138 (1)	0,050 (2)	2,137 (1)	2,12 (3)
$\text{O} \dots \text{Cl}$	3,010 (8)	3,017 (10)	3,014 (6)	0,117 (4)	3,015 (6)	3,00 (4)
$\text{Cl} \dots \text{Cl}$	3,522 (6)	3,523 (9)	3,523 (5)	0,092 (5)	3,523 (5)	3,50 (3)
R_{500}	$0,89 \pm 0,02$	$0,91 \pm 0,02$	—	—	—	—
R_{250}	$0,86 \pm 0,03$	$0,87 \pm 0,05$	—	—	—	—
	$\angle \text{ClVCl} = 111,0 (0,1)$,		$\angle \text{OVCl} = 107,8 (0,4)$			

^a Definition von r_a , r_g , r_a^0 -Werten siehe ¹².

stimmung der r_a^0 -Werte benutzten Schwingungsamplituden und senkrechten Amplitudenkorrekturen aus spektroskopischen Daten wird im Anhang beschrieben. Der Bindungswinkel am Stickstoffatom wurde aus drei verschiedenen Kombinationen von r_a^0 -Werten (Tab. 5) bestimmt:

1. Aus den $\text{V}=\text{N}$ - und $\text{N}-\text{Cl}$ -Bindungslängen und dem $\text{V}\dots\text{Cl}_4$ -Abstand erhält man einen Wert von $170,2^\circ \pm 4,6^\circ$.
2. Aus allen Bindungslängen und den Werten für den $\text{N}\dots\text{Cl}$ - und $\text{Cl}_4\dots\text{Cl}_1$ -Abstand ergibt sich ein Winkel von $171,1^\circ \pm 9,3^\circ$.
3. Aus den Abständen wie bei 2. mit $\text{Cl}_4\dots\text{Cl}_2$ an Stelle des $\text{Cl}_4\dots\text{Cl}_1$ -Abstandes bestimmt man einen VNCl -Winkel von $167,8^\circ \pm 7,0^\circ$.

Der Mittelwert aus diesen drei Bestimmungsmöglichkeiten ist in Tab. 5 angegeben.

Diskussion der Ergebnisse

In Tab. 7 werden die aus der Röntgen-Strukturanalyse⁷ und Elektronenbeugungsuntersuchung abgeleiteten Bindungsabstände und Bindungswinkel für Cl_3VNCl miteinander verglichen. Als interessantestes Ergebnis kann dabei die Tatsache angesehen werden, daß die VNCl -Gruppe im festen und gasförmigen Zustand fast gleiche Geometrie aufweist. Insbesondere stimmen die $\text{N}-\text{Cl}$ - und $\text{V}=\text{N}$ -Ab-

Tab. 7. Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ in der festen und gasförmigen Phase. Die Fehlergrenzen in tausendstel Ångström bzw. Grad sind die dreifachen Standardabweichungen der entsprechenden Strukturbestimmungen. ^a Mittelwert.

	fest	gasförmig
$\text{V}=\text{N}$	1,642 (27)	1,650 (6)
$\text{N}-\text{Cl}_4$	1,588 (27)	1,597 (8)
$\text{V}-\text{Cl}_1$	2,204 (60)	2,138 (2)
$\angle \text{VNCl}_4$	$175,2^\circ$ (0,9)	$169,7^\circ$ (4,2)
$\angle \text{NVCl}$	$95,5^\circ$ ^a	$106,0^\circ$ (0,6)
$\angle \text{ClVCl}$	$89,5^\circ$ ^a	$113,4^\circ$ (0,3)

stände sehr gut überein. Die im Rahmen der Kristallstrukturbestimmung gegebene Deutung der Bindungsverhältnisse innerhalb der VNCl -Gruppe gilt daher auch für das freie Molekül. Besonders auffällig ist der kurze $\text{N}-\text{Cl}$ -Abstand. Es ist dies der kürzeste aller bisher bestimmten $\text{N}-\text{Cl}$ -Abstände (siehe Tab. 10 oder Ref. ¹⁴). Dieser Wert kann nur mit der Annahme eines erheblichen Mehrfachbindungsanteils für diese Bindung erklärt werden, was auch im Einklang mit dem sehr großen Bindungswinkel am Stickstoffatom steht. In Tab. 8 sind die Bindungs-

winkel für einige $\text{E}=\text{N}-\text{Cl}$ -Gruppen angegeben. Mit Ausnahme der hier untersuchten Verbindung betragen diese Winkel 120° bzw. weniger, entspre-

Tab. 8. $\text{N}-\text{Cl}$ -Abstände und ENCl -Winkel für einige $\text{E}=\text{N}-\text{Cl}$ -Gruppen ($\text{E}=\text{Element}$). ^a Die angegebenen Werte sind r_a -Abstände im Falle der Elektronenbeugung und r_0 -Abstände im Falle der Mikrowellenspektroskopie. Bei den Elektronenbeugungsergebnissen sind die dreifachen Standardabweichungen als Fehlergrenzen angegeben. ^b EB... Elektronenbeugung; MW... Mikrowellenspektroskopie

Verbindung	$r(\text{N}-\text{Cl})$ ^a	$\angle \text{ENCl}$	Methode ^b	Ref.
Cl_3VNCl	1,599 (8)	$169,7$ (4,2)	EB	diese Arbeit
OSNCl	1,696 (3)	$116,3$ (0,4)	EB	1
OCNCl	1,698 (3)	$118,2$ (0,6)	EB	2
F_2OSNCl	1,715 (5)	$114,7$ (0,8)	EB	3
F_2SNCl	1,723 (4)	$120,0$ (0,2)	EB	4
NNNCl	1,745 (5)	$108,7$ (0,5)	MW	5
ONCl	1,950 (60)	$114,0$ (3,0)	MW	6

chend einer sp^2 -Hybridisierung mit einem freien Elektronenpaar am Stickstoff. Der VNCl -Winkel von $175,2^\circ$ (0,9) im Festkörper bzw. $169,7^\circ$ (4,2) im freien Molekül kann nur durch weitgehende Delokalisierung des freien Elektronenpaares zustande kommen. Übrigens nimmt Cl_3VNCl im Vergleich mit den anderen in Tab. 10 angegebenen Molekülen auch insofern eine Sonderstellung ein, als hier die NCl -Gruppe an ein Metallatom gebunden ist.

Bei einem Vergleich zwischen den VCl_3 -Gruppen im Kristall und im freien Molekül muß berücksichtigt werden, daß die $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ -Moleküle im Kristallverband über $\text{V}-\text{Cl}\dots\text{V}$ -Brücken assoziiert sind. Damit erklären sich zwanglos die erheblichen Unterschiede in den Bindungswinkeln am Vanadiumatom. In der Kristallstruktur ist das Atom Cl_1 das einzige nicht an einer Brückenbindung beteiligte Chloratom. Auch für diesen Abstand ergibt sich im Festkörper ein um ca. $0,06$ Å größerer Wert als für das freie Molekül. Daß diese Unterschiede in den $\text{V}-\text{Cl}$ -Bindungslängen auf einen Kristalleffekt zurückgeführt werden müssen, ergibt sich auch aus dem Vergleich der Molekülstrukturen von $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ und $\text{Cl}_3\text{V}=\text{O}$, wo innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte für die $\text{V}-\text{Cl}$ -Abstände gefunden werden.

Anhang

Berechnung der Schwingungsamplituden für $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ aus spektroskopischen Daten

Die für die Berechnung der r_a^0 -Werte aus r_g -Werten nötigen Korrekturen betragen nur einige tau-

sendstel Ångström und sind außerdem nicht sehr empfindlich gegenüber Änderungen im verwendeten Kraftfeld. Daher können die hier gemachten Näherungen gerechtfertigt werden. Zur Berechnung der Kraftkonstanten stand nur das IR-Spektrum der festen Substanz⁸ zur Verfügung. Da die VNCl-Gruppe sowohl in der festen als auch in der gasförmigen Phase nur geringfügig von der Linearität abweicht (um ca. 5° bzw. ca. 10°), wurde bei den spektroskopischen Rechnungen C_{3v} -Symmetrie für $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ angenommen. Die Zuordnung der einzelnen Frequenzen wurde von⁸ übernommen. Da bei C_s -Symmetrie des Moleküls die im Falle von C_{3v} -Symmetrie zu erwartenden Schwingungen der E-Rasse in Schwingungen der Rassen A' und A'' aufgespalten sind, wurden für solche Schwingungen die Mittelwerte der entsprechenden experimentellen Frequenzen zur Bestimmung der Kraftkonstanten verwendet. Zur Berechnung der G-Matrix wurde die experimentelle Geometrie des Moleküls mit $\angle \text{VNCl} = 180^\circ$ verwendet und die Symmetriekoordinaten für die $\text{N}=\text{VCl}_3$ -Gruppe (ohne Annahme von Tetraederwinkeln) wurden von Ref.¹⁶ in derselben Reihenfolge übernommen. Dazu treten noch die beiden Symmetriekoordinaten $s_4(A_1) = \delta(\text{N}-\text{Cl})$ und $s_4(E) = \delta(\text{VNCl})$. Die Bestimmung der Symmetriekraftkonstanten erfolgte nach dem Verfahren von Hüttner¹⁷. Dabei wurden Wechselwirkungsglieder schrittweise in die Kraftkonstantenmatrix eingeführt, bis die Übereinstimmung zwischen gerechneten und experimentellen Frequenzen zufriedenstellend war. Die mittlere Abweichung zwischen experi-

mentellen und berechneten Frequenzen lag bei $\overline{\Delta\nu} = 0,6 \text{ cm}^{-1}$. Die Symmetriekraftkonstanten sind in Tab. 9 angegeben. Mit Hilfe dieses Kraftfeldes wurden die Schwingungsamplituden l_{ij} und die senkrechten Amplitudenkorrekturen K_{ij} ¹⁸ für Temperaturen von 0 K und 380 K berechnet (Tabelle 10).

Tab. 9. Symmetriekonstanten in mdyn. Å⁻¹ für $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ mit Annahme von C_{3v} -Symmetrie.

A_1	s_1	2,86			
	s_2	0,03	7,33		
	s_3	-0,05	-0,02	0,37	
	s_4	0,00	1,10	0,0	3,46
E	s_1	1,64			
	s_2	0,25	0,42		
	s_3	0,27	0,0	0,52	
	s_4	-0,13	0,0	0,21	0,33

Tab. 10. Schwingungsamplituden und senkrechte Amplitudenkorrekturen für $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$.

	$T=0 \text{ K}$		$T=380 \text{ K}$	
	l_{ij}	K_{ij}	l_{ij}	K_{ij}
$\text{V}=\text{N}$	0,0379	0,0024	0,0392	0,0044
$\text{N}-\text{Cl}$	0,0454	0,0032	0,0503	0,0069
$\text{V}-\text{Cl}$	0,0485	0,0014	0,0664	0,0050
$\text{V} \dots \text{Cl}_4$	0,0408	0,0007	0,0492	0,0019
$\text{N} \dots \text{Cl}_3$	0,0631	0,0014	0,0958	0,0038
$\text{Cl}_2 \dots \text{Cl}_3$	0,0587	0,0007	0,0947	0,0019
$\text{Cl}_2 \dots \text{Cl}_4$	0,0674	0,0005	0,1250	0,0017

Wir danken Herrn Prof. Zeil und Herrn Dr. Hoffmann für wertvolle Hilfe bei der Berechnung der Kraftkonstanten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Elektronenbeugungsanlage Herrn Prof. Zeil als Leihgabe zur Verfügung stellt.

¹ H. Oberhammer, Z. Naturforsch. **25 a**, 1997 [1970].

² H. Oberhammer, ibid. **26 a**, 279 [1971].

³ H. Oberhammer, O. Glemser u. H. Klüver, ibid. **29 a**, 901 [1974].

⁴ J. Haase, H. Oberhammer, W. Zeil, O. Glemser u. R. Mews, ibid. **25 a**, 153 [1970].

⁵ R. L. Cook u. M. C. L. Gerry, J. Chem. Phys. **53**, 2525 [1970].

⁶ J. D. Rogers u. D. Williams, J. Chem. Phys. **34**, 2195 [1961].

⁷ J. Stähle u. H. Bärnighausen, Z. anorg. allg. Chem. **357**, 325 [1968].

⁸ J. Strähle u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 287 [1965].

⁹ G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. II, S. 1106, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1962.

¹⁰ W. Zeil, J. Haase u. L. Wegmann, Z. Instrumentenkde. **74**, 84 [1966].

¹¹ J. Haase, Z. Naturforsch. **23 a**, 1000 [1968].

¹² K. Kuchitsu u. S. J. Cyvin, in "Molecular Structures and Vibrations" (S. J. Cyvin edit.) Chapt. 12, Elsevier, Amsterdam 1972.

¹³ H. Hovdan, S. J. Cyvin u. W. Brockner, Z. Naturforsch. **29 a**, 706 [1974].

¹⁴ K. Höhne, J. Jander, K. Knuth u. D. Schlegel, Z. anorg. allg. Chem. **386**, 316 [1971].

¹⁵ K. J. Palmer, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2360 [1938].

¹⁶ A. Müller, B. Krebs, A. Fadini, O. Glemser, S. J. Cyvin, J. Brunvoll, B. N. Cyvin, I. Elvebredd, G. Hagen u. B. Vizi, Z. Naturforsch. **23 a**, 1656 [1968].

¹⁷ W. Hüttner, Z. Naturforsch. **25 a**, 1274 [1970].

¹⁸ S. J. Cyvin, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Elsevier, Amsterdam 1968.