

# 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),  $\angle \text{CIVCl} = 113,4^\circ$  (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  $\text{VNCl}$  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  $\angle \text{CIVCl} = 111,0^\circ$  (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<sup>1–6</sup>, nimmt  $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$  offensichtlich eine Sonderstellung ein. Die Röntgen-Strukturuntersuchung<sup>7</sup> 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  $120^\circ$  oder weniger beträgt. Mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen sollte nun untersucht werden, ob  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  als freies Molekül ebenfalls eine gestreckte  $\text{VNCl}$ -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  $\text{VCl}_3$ -Gruppe zu haben.

## Experiment

$\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$  wurde durch die Reaktion von  $\text{VCl}_4$  mit  $\text{ClN}_3$  über die Zwischenstufe  $\text{VCl}_4\text{N}_3$  dargestellt<sup>8</sup> und durch Sublimation gereinigt. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz wurden alle Arbeiten unter Schutzgas ausgeführt. Vanadiumoxidtrichlorid wurde nach einer in der Literatur<sup>9</sup> angegebenen Vorschrift aus  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{SOCl}_2$  dargestellt und durch anschließende Vakuumdestillation gereinigt.

Die Beugungsaufnahmen wurden mit dem Gasdiffraktograph KD-G2<sup>10</sup> 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 Probentemperatur noch fest, der Sublima-

Tab. 1. Experimentelle Aufnahmebedingungen. <sup>a</sup> Düsendurchmesser.

|                          | Kamera-abstand | $T_{\text{Probe}}$ | $T_{\text{Düse}}$ | $p_{\text{Probe}}$ | $p_{\text{Kamera}}$      | $\phi_{\text{Düse}}^a$ | Belichtungszeit | $\lambda [\text{\AA}]$ |
|--------------------------|----------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------------|------------------------|-----------------|------------------------|
| $\text{Cl}_3\text{VO}$   | 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         | $0,04908 \pm 0,00002$  |
| $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ | 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         | $0,04921 \pm 0,00001$  |

tionsdruck wurde aus Belichtungszeit und Düsen-durchmesser abgeschätzt. Die Wellenlänge der Elektronen wurde mit Hilfe einer Eichbeugung an  $\text{ZnO}$ -Pulver bestimmt.

Bei jeder Substanz wurden zwei Photoplatte n je Kameraabstand ausgewählt und getrennt ausgewertet. Die Bestimmung der Lichtdurchlässigkeitswerte dieser Platten erfolgte mit einem modifizierten Mikrophotometer der Firma Kipp und Zonen. Die Photoplatte n werden dabei langsam rotiert, wobei die Lichtdurchlässigkeiten für einen Drehbereich von ca.  $120^\circ$  über ein Digitalvoltmeter registriert werden. Die Steuerung der Registrerzeit erfolgt elektronisch. Schwankungen in der Registrerzeit 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

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

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  $s = 7 \text{ Å}^{-1}$ .

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           | <b>0,648</b>    | 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

| $S$ | $I(\text{TOT})$ | $I(\text{UNT})$ | $S$  | $I(\text{TOT})$ | $I(\text{UNT})$ | $S$  | $I(\text{TOT})$ | $I(\text{UNT})$ | $S$  | $I(\text{TOT})$ | $I(\text{UNT})$ |
|-----|-----------------|-----------------|------|-----------------|-----------------|------|-----------------|-----------------|------|-----------------|-----------------|
| 1,4 | 0,430           | 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  $\gamma$  für die künstliche Dämpfungsfunktion  $\exp\{-\gamma^2 s^2\}$  ergibt sich dabei aus der Bedingung  $\exp\{-\gamma^2 s_{\max}^2\} = 0.1$  ( $s_{\max} = 34 \text{ \AA}^{-1}$ ). Im Bereich  $0 < s < 1,4$  wurde die experimentelle Intensitätsfunktion durch die für ein Molekülmodell berechnete theoretische Funktion ergänzt:

$$s M^{\text{theo}}(s)$$

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

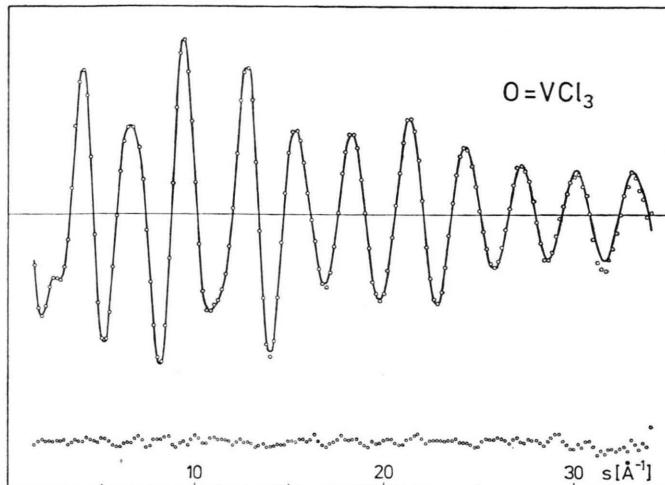


Abb. 1. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion ( $\circ \circ$ )  
 $s M(s)$  expt, —  $s M(s)$  theo) und Differenzkurve  
 $s M(s)$  expt —  $s M(s)$  theo für  $\text{Cl}_3\text{V}=\text{O}$ .

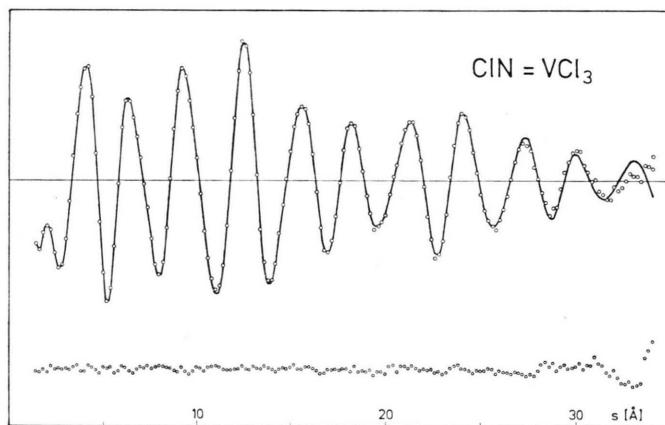


Abb. 2. Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion ( $\circ \circ \circ$ )  
 $s M(s)_{\text{expt}}$ , —  $s M(s)_{\text{theo}}$ ) und Differenzkurve  
 $s M(s)_{\text{expt}} - s M(s)_{\text{theo}}$  für  $\text{Cl}_3V = \text{NCl}$ .

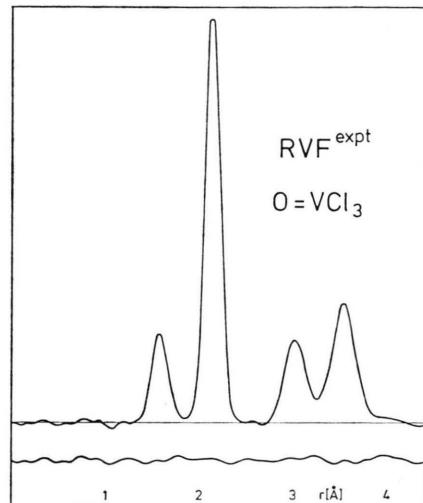


Abb. 3. Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve für  $\text{Cl}_3\text{V}=\text{O}$ .

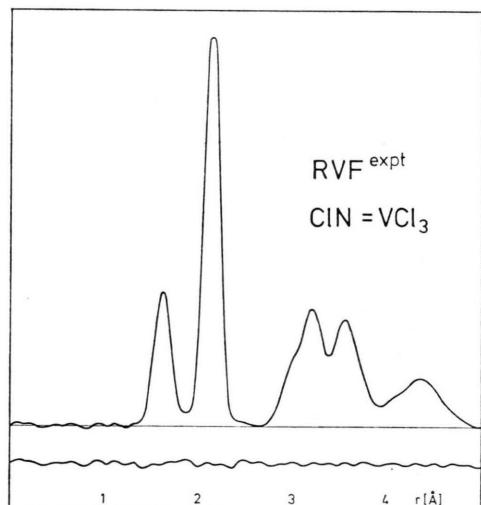


Abb. 4. Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve für  $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ .

Für die Streuamplituden  $f_i(s)$  und Streuphasen  $\eta_i(s)$  wurden die von Haase<sup>11</sup> 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  $\text{Cl}_3\text{VO}$  bzw.  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  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  $s M_{(s)}^{\text{theo}}$  und  $s M_{(s)}^{\text{expt}}$  gesucht. Die verwendete Gewichtsmatrix war diagonal und hatte folgende Werte:

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  $\varrho(R_{250}, l_{\text{VCl}}) = 0,77$  und  $\varrho(R_{250}, l_{\text{VO}}) = 0,32$ . In Tab. 4 sind die  $r_a$ -Werte<sup>a</sup> 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 ( $r_a^0$ -Struktur<sup>12</sup>) erfolgte mit den von Hovdan et al.<sup>13</sup> 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 Palmer<sup>15</sup> 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  $\text{VCl}_3$ -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  $\text{VNCl}$ -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  $\text{VNCl}$ -Gruppe. Für den Abstand zwischen den Chloratomen der  $\text{VCl}_3$ -Gruppe und dem an den Stickstoff gebundenen  $\text{Cl}_4$  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  $\text{VNCl}$ -Gruppe mit trans-Stellung des Chloratoms  $\text{Cl}_4$  zum Atom  $\text{Cl}_1$  (Bezeichnung der Atome siehe Abb. 5), d. h.  $\text{Cl}_4$  steht ekliptisch zu einem Chloratom der  $\text{VCl}_3$ -Gruppe. Bei dieser Konfiguration liegen ein kürzerer

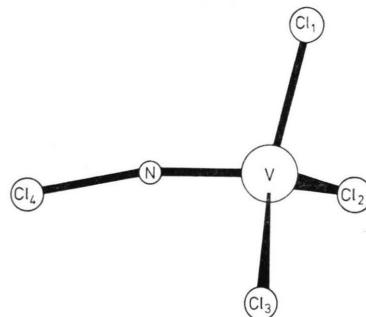


Abb. 5. Molekülmodell für  $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ .

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 <sup>15</sup> ) |
|---|------------------|-----------------|-------------|-----------|-----------|-------------------------------|
| V=O   | 1,571 (5)        | 1,574 (6)       | 1,573 (4)   | 0,047 (5) | 1,571 (4) | 1,56 (4)                      |
| V-Cl  | 2,138 (1)        | 2,138 (1)       | 2,138 (1)   | 0,050 (2) | 2,137 (1) | 2,12 (3)                      |
| O...Cl  | 3,010 (8)        | 3,017 (10)      | 3,014 (6)   | 0,117 (4) | 3,015 (6) | 3,00 (4)                      |
| Cl...Cl   | 3,522 (6)        | 3,523 (9)       | 3,523 (5)   | 0,092 (5) | 3,523 (5) | 3,50 (3)                      |
| $R_{500}$   | $0,89 \pm 0,02$  | $0,91 \pm 0,02$ | —           | —         | —         | —                             |
| $R_{250}$   | $0,86 \pm 0,03$  | $0,87 \pm 0,05$ | —           | —         | —         | —                             |
| $\not\propto \text{CIVCl} = 111,0 \text{ (0,1)}, \not\propto \text{OVCl} = 107,8 \text{ (0,4)}$ |                  |                 |             |           |           |                               |

<sup>a</sup> Definition von  $r_a$ ,  $r_g$ ,  $r_a^0$ -Werten siehe<sup>12</sup>.

Tab. 5. Korrelationsmatrix (100  $\varrho_{ij}$ ) für  $\text{Cl}_3\text{V} = \text{NCl}$ .

$\text{Cl}_4 \dots \text{Cl}_1$ -Abstand und zwei längere  $\text{Cl}_4 \dots \text{Cl}_2 = \text{Cl}_4 \dots \text{Cl}_3$ -Abstände vor. Die entsprechenden Werte der MkF-Analyse betragen  $\bar{r}_a = 4,119 \pm 0,129 \text{ \AA}$  bzw.  $\bar{r}_a = 4,428 \pm 0,071 \text{ \AA}$ .

C) Gewinkelte  $\text{VNCl}_3$ -Gruppe mit gestaffelter Stellung des Chloratoms  $\text{Cl}(4)$  zu den Chloratomen der  $\text{VCl}_3$ -Gruppe. (Konfiguration wie in Abbildung 5.) Die Werte für den zweifach auftretenden  $\text{Cl}_4 \dots \text{Cl}_2$ -Abstand und den  $\text{Cl}_4 \dots \text{Cl}_1$ -Abstand sind in Tab. 6 zusammen mit den übrigen geometrischen Parametern und den Schwingungsamplituden angegeben.

Die Möglichkeit A ( $\cancel{\text{VNCl}} = 180^\circ$ ) kann auf Grund der Summe der Fehlerquadrate

$$\sigma = \sum_i W_i (s_i M_{(S_j)}^{\text{expt}} - s_i M_{(S_j)}^{\text{theo}})^2,$$

die ein Maß für die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ist, ausgeschlossen werden. Während die Annahme einer linearen VNCl-Gruppe für beide Plattenpaare einen mittleren Wert von

$\sigma = 0,074$  ergibt, sinkt die Summe der Fehlerquadrat auf  $\sigma = 0,070$  bzw.  $0,069$  für ekliptische und gestaffelte Konfiguration. Diese Verbesserung der Anpassung ist beträchtlich, wenn man bedenkt, daß dabei in der Radialverteilungsfunktion (Abb. 4) nur der Bereich  $3,90 < r < 4,90 \text{ \AA}$  beeinflußt wird. Eine Unterscheidung zwischen den Möglichkeiten B und C ist wegen der geringen Änderung von  $\sigma$  nicht möglich, d. h. es kann mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen nicht entschieden werden, ob die Abwinke lung der VNCl-Gruppe in trans- oder cis-Stellung zu  $\text{Cl}_1$  erfolgt. Da im Kristall das Molekül in ge staffelter Konfiguration vorliegt<sup>7</sup> und diese Konfiguration auch für die Gasphase mit großer Wahrscheinlichkeit als energetisch günstiger betrachtet werden kann, sind in Tab. 5 nur die Ergebnisse dieser MkF-Analysen angegeben.

Die aus dem Experiment abgeleiteten  $r_a$ -Werte für die interatomaren Abstände wurden mit Hilfe der experimentellen Schwingungsamplituden in  $r_g$ -Werte umgerechnet. Die Berechnung der für die Be-

Tab. 6. Ergebnisse für  $\text{Cl}_3\text{V} = \text{NCl}$ . Abstände in Ångström, Fehlergrenzen in tausendstel Ångström.

| $r_a$ (VN5/VN8)   | $r_a$ (VN6/VN11) | $\bar{r}_a$  | $l_m$      | $r_a^0$    |
|---|------------------|--------------|------------|------------|
| V=N   | 1,654 (10)       | 1,652 (7)    | 1,653 (6)  | 0,041 (15) |
| N-Cl  | 1,607 (12)       | 1,591 (9)    | 1,599 (8)  | 0,051 (15) |
| V-Cl  | 2,147 (3)        | 2,143 (2)    | 2,145 (2)  | 0,053 (2)  |
| N...Cl  | 3,041 (14)       | 3,044 (13)   | 3,043 (10) | 0,103 (9)  |
| V...Cl <sub>4</sub>   | 3,242 (7)        | 3,231 (6)    | 3,237 (5)  | 0,056 (5)  |
| Cl <sub>1</sub> ...Cl <sub>2</sub>  | 3,578 (12)       | 3,566 (10)   | 3,572 (8)  | 0,135 (7)  |
| Cl <sub>1</sub> ...Cl <sub>4</sub>  | 4,488 (162)      | 4,425 (111)  | 4,457 (98) | 0,261 (69) |
| Cl <sub>2</sub> ...Cl <sub>4</sub>  | 4,245 (81)       | 4,232 (93)   | 4,239 (62) | 0,165 (47) |
| $R_{500}$   | 0,90 ± 0,02      | 0,095 ± 0,02 | —          | —          |
| $R_{250}$   | 0,87 ± 0,04      | 0,087 ± 0,03 | —          | —          |
| $\nabla \text{CIVCl} = 113,4 \text{ (0,3)}, \quad \nabla \text{NVCl} = 106,0 \text{ (0,6)}, \quad \nabla \text{VNCl} = 169,7 \text{ (4,2)}$ |                  |              |            |            |

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  $\text{VNCl}$ -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-Strukturanalyse<sup>7</sup> und Elektronenbeugungsuntersuchung abgeleiteten Bindungsabstände und Bindungswinkel für  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  miteinander verglichen. Als interessantestes Ergebnis kann dabei die Tatsache angesehen werden, daß die  $\text{VNCl}$ -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° a             | 106,0° (0,6)        |
| $\angle \text{CIVCl}$  | 89,5° a             | 113,4° (0,3)        |

stände sehr gut überein. Die im Rahmen der Kristallstrukturbestimmung gegebene Deutung der Bindungsverhältnisse innerhalb der  $\text{VNCl}$ -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.<sup>14</sup>). 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  $120^\circ$  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  $r_o$ -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.         |
|--------------------------|---------------------------|----------------------|-----------|--------------|
| $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ | 1,599 (8)                 | 169,7 (4,2)          | EB        | diese Arbeit |
| $\text{OSNCl}$           | 1,696 (3)                 | 116,3 (0,4)          | EB        | 1            |
| $\text{OCNCl}$           | 1,698 (3)                 | 118,2 (0,6)          | EB        | 2            |
| $\text{F}_2\text{OSNCl}$ | 1,715 (5)                 | 114,7 (0,8)          | EB        | 3            |
| $\text{F}_2\text{SNCI}$  | 1,723 (4)                 | 120,0 (0,2)          | EB        | 4            |
| $\text{NNNCl}$           | 1,745 (5)                 | 108,7 (0,5)          | MW        | 5            |
| $\text{ONCl}$            | 1,950 (60)                | 114,0 (3,0)          | MW        | 6            |

chend einer  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung mit einem freien Elektronenpaar am Stickstoff. Der  $\text{VNCl}$ -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  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  im Vergleich mit den anderen in Tab. 10 angegebenen Molekülen auch insofern eine Sonderstellung ein, als hier die  $\text{NCl}$ -Gruppe an ein Metallatom gebunden ist.

Bei einem Vergleich zwischen den  $\text{VCl}_3$ -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  $\text{Cl}_1$  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 Substanz<sup>8</sup> zur Verfügung. Da die VNCl-Gruppe sowohl in der festen als auch in der gasförmigen Phase nur geringfügig von der Linearität abweicht (um ca.  $5^\circ$  bzw. ca.  $10^\circ$ ), wurde bei den spektroskopischen Rechnungen  $C_{3v}$ -Symmetrie für  $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$  angenommen. Die Zuordnung der einzelnen Frequenzen wurde von<sup>8</sup> 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 N=VCl<sub>3</sub>-Gruppe (ohne Annahme von Tetraederwinkeln) wurden von Ref.<sup>16</sup> 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 Hüttner<sup>17</sup>. Dabei wurden Wechselwirkungsglieder schrittweise in die Kraftkonstantenmatrix einge führt, 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  $K_{ij}$ <sup>18</sup> für Temperaturen von 0 K und 380 K berechnet (Tabelle 10).

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

|                |       |       |       |      |      |
|----------------|-------|-------|-------|------|------|
| A <sub>1</sub> | $s_1$ | 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  $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ .

|                                    | $T=0 \text{ K}$ |          | $T=380 \text{ K}$ |          |
|------------------------------------|-----------------|----------|-------------------|----------|
|                                    | $l_{ij}$        | $K_{ij}$ | $l_{ij}$          | $K_{ij}$ |
| V=N                                | 0,0379          | 0,0024   | 0,0392            | 0,0044   |
| N-Cl                               | 0,0454          | 0,0032   | 0,0503            | 0,0069   |
| V-Cl                               | 0,0485          | 0,0014   | 0,0664            | 0,0050   |
| V...Cl <sub>4</sub>                | 0,0408          | 0,0007   | 0,0492            | 0,0019   |
| N...Cl <sub>2</sub>                | 0,0631          | 0,0014   | 0,0958            | 0,0038   |
| Cl <sub>2</sub> ...Cl <sub>3</sub> | 0,0587          | 0,0007   | 0,0947            | 0,0019   |
| Cl <sub>2</sub> ...Cl <sub>4</sub> | 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.

- <sup>1</sup> H. Oberhammer, Z. Naturforsch. **25 a**, 1997 [1970].
- <sup>2</sup> H. Oberhammer, ibid. **26 a**, 279 [1971].
- <sup>3</sup> H. Oberhammer, O. Glemser u. H. Klüver, ibid. **29 a**, 901 [1974].
- <sup>4</sup> J. Haase, H. Oberhammer, W. Zeil, O. Glemser u. R. Mews, ibid. **25 a**, 153 [1970].
- <sup>5</sup> R. L. Cook u. M. C. L. Gerry, J. Chem. Phys. **53**, 2525 [1970].
- <sup>6</sup> J. D. Rogers u. D. Williams, J. Chem. Phys. **34**, 2195 [1961].
- <sup>7</sup> J. Stähle u. H. Bärnighausen, Z. anorg. allg. Chem. **357**, 325 [1968].
- <sup>8</sup> J. Strähle u. K. Dehncke, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 287 [1965].
- <sup>9</sup> G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. II, S. 1106, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1962.

- <sup>10</sup> W. Zeil, J. Haase u. L. Wegmann, Z. Instrumentenkde. **74**, 84 [1966].
- <sup>11</sup> J. Haase, Z. Naturforsch. **23 a**, 1000 [1968].
- <sup>12</sup> K. Kuchitsu u. S. J. Cyvin, in "Molecular Structures and Vibrations" (S. J. Cyvin edit.) Chapt. 12, Elsevier, Amsterdam 1972.
- <sup>13</sup> H. Hovdan, S. J. Cyvin u. W. Brockner, Z. Naturforsch. **29 a**, 706 [1974].
- <sup>14</sup> K. Höhne, J. Jander, K. Knuth u. D. Schlegel, Z. anorg. allg. Chem. **386**, 316 [1971].
- <sup>15</sup> K. J. Palmer, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2360 [1938].
- <sup>16</sup> 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].
- <sup>17</sup> W. Hüttner, Z. Naturforsch. **25 a**, 1274 [1970].
- <sup>18</sup> S. J. Cyvin, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Elsevier, Amsterdam 1968.