

Zur Kristallstruktur von VOCl_2

Von **RODNEY J. SIME**

Sacramento State College, Sacramento, California

(Eingegangen am 8. Juli 1966)

Abstract

VOCl_2 is orthorhombic and crystallizes with two VOCl_2 moieties per unit cell. The measured cell parameters are: $a = 3.842 \text{ \AA}$, $b = 11.761 \text{ \AA}$ and $c = 3.383 \text{ \AA}$. The x-ray density amounts to 2.99 g/cm^3 . Possible structures are discussed.

Auszug

VOCl_2 kristallisiert rhombisch mit $a = 3,842 \text{ \AA}$, $b = 11,761 \text{ \AA}$ und $c = 3,383 \text{ \AA}$ und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Röntgendichte beträgt $2,99 \text{ g/cm}^3$. Mögliche Strukturmodelle werden beschrieben.

Zur Darstellung wurden V_2O_5 , VCl_3 und VOCl_3 nach den Angaben in der Literatur¹ zwei Wochen im Bombenrohr auf 400°C erhitzt. Dadurch erhält man Einkristalle von VOCl_2 , hellgrüne, äußerst dünne, ziemlich schmale und lange, fast nadelförmige Plättchen. Im Vakuum oder unter Schutzgas kann VOCl_2 nicht unzersetzt sublimiert werden. Zur Strukturuntersuchung geeignete Einkristalle waren im Bombenrohr zu finden.

Aus Drehkristall-, Weissenberg- und Buerger-Aufnahmen geht hervor, daß VOCl_2 rhombisch kristallisiert. Die Zellkonstanten ergaben sich zu $a = 3,842 \text{ \AA}$, $b = 11,761 \text{ \AA}$ und $c = 3,383 \text{ \AA}$ (die Nadelachse). Bei zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle stimmt die Röntgendichte $d_{\text{rönt}} = 2,99 \text{ g/cm}^3$ gut mit dem in der Literatur² angegebenen Wert $d_{\text{pykn}} = 2,88 \text{ g/cm}^3$ überein.

Die systematischen Auslöschungen — hkl nur für $h + k + l = 2n$ — verweisen im Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften

¹ H. FUNK und W. WEISS, Bemerkungen zur Darstellung einiger Chloride und Oxychloride der Metalle der V. Nebengruppe. *Z. anorg. allg. Chem.* **295** (1958) 327–333.

² Handbook of Chemistry and Physics, B-236. The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1964.

von VOCl_2 auf die Raumgruppen³ $I222$, $Imm2$ und $Immm$. Zur Besetzung mit den zwei Vanadinatomen und zwei Sauerstoffatomen in zweizähligen speziellen Lagen kommen nur die folgenden Möglichkeiten in Frage:

	I.	II.	III.
	$I222$	$Imm2$	$Immm$
	$x y z$	$x y z$	$x y z$
2 V	0 0 0 (a)	0 0 0 (a)	0 0 0 (g)
2 O	0 0 $\frac{1}{2}$ (c)	$\frac{1}{2}$ 0 0 (b)	0 $\frac{1}{2}$ 0 (d)
4 Cl	$\frac{1}{2}$ y 0 (c)	0 y $\frac{1}{2}$ (d)	0 y 0 (a)

Bei der Struktur I wird die Basis der Anionenoktaeder von den Cl^- -Teilchen gebildet, die beiden Spitzen der Oktaeder sind mit O^{2-} -Teilchen besetzt. Bei der Verknüpfung der Polyeder treten lineare $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ -Ketten auf, die der c -Achse (Nadelachse des Kristalls) entlanglaufen. Die Kristalle von VOCl_2 spalten äußerst leicht entlang dieser Achse. Wenn die Basis der Anionenoktaeder ein Quadrat bildet, ergibt sich der $\text{V}-\text{Cl}$ -Abstand zu 2,77 Å, der $\text{V}-\text{O}$ -Abstand zu $c/2 = 1,69$ Å.

Die in der Literatur⁴ angegebenen Werte für $\text{V}-\text{O}$ -Abstände in Vanadylverbindungen liegen zwischen 1,56 und 1,67 Å; der $\text{V}-\text{Cl}$ -Abstand in VOCl_3 beträgt 2,12 Å.

Bei Struktur II liegen ähnliche Anionenoktaeder vor, aber die $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ -Ketten laufen dann senkrecht zur Spaltfläche. Außerdem ergibt sich, daß der $\text{V}-\text{O}$ -Abstand ungewöhnlich groß ($= a/2 = 1,92$ Å) wäre, obgleich der $\text{V}-\text{Cl}$ -Abstand mit 2,39 Å einen vernünftigen Wert besitzt.

Bei Struktur III wird die Basis der Anionenoktaeder von O^{2-} -Teilchen gebildet; die beiden Spitzen der Oktaeder sind mit Cl^- -Teilchen besetzt. Hier liegt kein Kettengitter, sondern ein Schichtengitter mit Sauerstoff-Verknüpfung vor. Der sich hier ergebende $\text{V}-\text{O}$ -Abstand von 2,56 Å ist sicherlich zu groß.

Um weitere Anhaltspunkte für die Unterscheidung der Strukturmodelle zu erhalten, wurde eine dreidimensionale Patterson-Synthese durchgeführt. Aus den nicht-integrierten Aufnahmen der 0., 1. und 2. Schichtlinie wurden mit Hilfe des Flying-Spot Integrating Micro-

³ International tables for x-ray crystallography, Vol. I. Kynoch Press, Birmingham, 1962.

⁴ JOEL SELBIN, The chemistry of oxovanadium (IV). Chem. Rev. (1965) 156–175.

densitometers von Joyce (England) rund 130 Intensitäten ermittelt. Die gemessenen Intensitäten wurden durch Anwendung von Lorentz-Polarisations- und Absorptionskorrekturen in relative F_o^2 -Werte verwandelt. Ein Pattersonmaximum bei $z = 0,5$, $x = y = 0$ deutet darauf hin, daß die V—O—V-Ketten der c -Achse entlanglaufen. Ein starkes Maximum bei $x = y = z = 0,5$ weist auf die Innenzentrierung der Elementarzelle hin. Andere nicht so gut aufgelöste Maxima waren nicht eindeutig bestimmten Atomabständen zuzuordnen.

Struktur I ist wahrscheinlich richtig, aber nicht gesichert, (sie ist nicht zu beweisen), da kein vernünftiger R -Wert zu erhalten war; offensichtlich wurden die Kristalle durch Feuchtigkeit an der Oberfläche angegriffen. Da die Kristalle äußerst dünn ($< 0,005$ mm) waren, kann die Zersetzung verhältnismäßig tief eingedrungen sein.

Die Verbindung $NbOCl_2$ bildet auch Me—O—Me-Ketten⁵. In diesem Fall sind die Anionenoktaeder über gemeinsame Kanten der Cl-Basis miteinander verknüpft. Bei dieser Struktur liegen Me—Me-Bindungen vor. Darauf weisen der ziemlich kurze Nb—Nb-Abstand (3,14 Å) und der Diamagnetismus von $NbOCl_2$ (Elektronenkonfiguration d^1) hin. Die magnetischen Eigenschaften von $VOCl_2$ sind noch nicht untersucht worden, obgleich das Verhalten von $VOCl_2 \cdot 2,5H_2O$ (1,6 B. M.) und $VO(SO_4) \cdot 3,5H_2O$ (1,8 B. M.) auf normalen Paramagnetismus (Elektronenkonfiguration d^1) hinweist⁶. Die Strukturen dieser Verbindungen sind nicht bekannt.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt. Herrn Prof. Dr. W. RÜDORFF danke ich herzlich für die Förderung dieser Arbeit und die Bereitstellung von Institutsmitteln. Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. J. GELINEK für seine Hilfe und anregenden Diskussionen. Der National Science Foundation bin ich für die Unterstützung dankbar, sowie der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

⁵ HARALD SCHÄFER und H. G. SCHNERING, Metall-Metall-Bindungen bei niederen Halogeniden, Oxyden und Oxyhalogeniden Schwerer Übergangsmetalle. *Angew. Chemie* **76** (1964) 833—849.

⁶ B. N. FIGGIS and J. LEWIS, The magnetic properties of transition metal complexes, in *Progress in Inorganic Chemistry* **6**, 109—240. Interscience, New York, 1964.